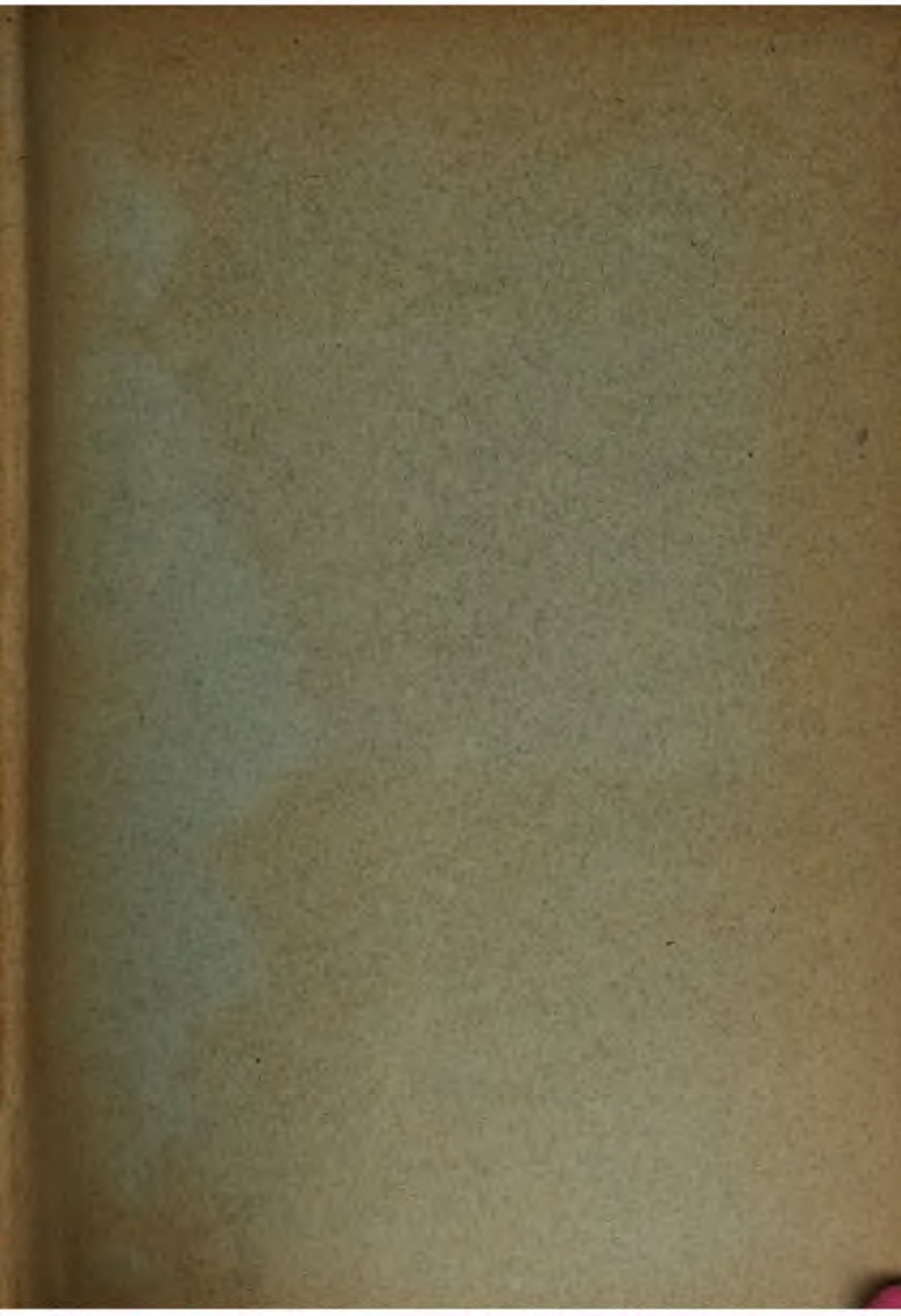




Sitzungsberichte

der

Physikalisch-medizinischen Sozietät

in

Erlangen

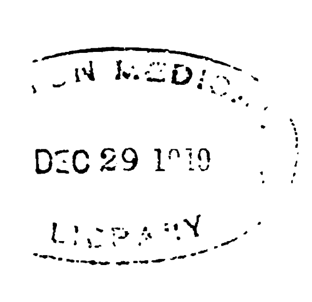
Redigiert von **Oskar Schulz**

---

39. Band

1907

ERLANGEN
Kommissionsverlag von Max Mencke
1908



Inhaltsverzeichnis.



Stand der Mitglieder

am 31. Dezember 1907.

51 ordentliche, 54 Ehren- und 78 korrespondierende Mitglieder.

In der folgenden Liste stehen die Abkürzungen: O.M. für ordentliches Mitglied, E.M. für Ehrenmitglied, K.M. für korrespondierendes Mitglied. Die Jahreszahlen beziehen sich auf die Zeit der Ernennung.

A. Ordentliche Mitglieder.

Apitzsch, Dr. H., Assistent am pharmazeut.-chem. Institut, 1896.
Bever, Dr. G., Assistent an der Ohrenklinik, 1907.
Bischoff, Dr. O., kgl. Bezirksarzt, 1893.
Busch, Dr. M., Prof. der Chemie, 1890.
Cuno, Dr. E., Assistent am physikalischen Institut, 1907.
Denker, Dr. A., Prof. der Ohren-, Nasen- und Kehlkopfheilkunde, 1903.
Fischer, Dr. O., Prof. der Chemie, 1885.
Fleischmann, Dr. A., Prof. der Zoologie, 1886.
Friedheim, Dr. C., Prof. der Chemie in Bern, 1907.
Fritsch, Dr. O., prakt. Arzt, 1888.
Fuchs, Dr. R. F., Privatdozent für Physiologie, 1901.
Gerlach, Dr. L., Prof. der Anatomie, 1874.
Gordan, Dr. P., Prof. der Mathematik, 1874.
Graser, Dr. E., Prof. der Chirurgie, 1884.
Gutbier, Dr. A., Prof. für Chemie, 1899.
Haffner, Dr. G., Gymnasiallehrer, 1906.
Hauck, Dr. L., Privatdozent für Haut- und Geschlechtskrankheiten, 1901.
Hauser, Dr. G., Prof. der patholog. Anatomie, 1881.
Heim, Dr. L., Prof. der Hygiene und Bakteriologie, 1897.
Heinz, Dr. R., Prof. für Pharmakologie, 1899.
Henrich, Dr. F., Prof. für Chemie, 1901.
Hermann, Dr. F., Prof. der Anatomie, 1884.
Hetzel, Dr. K., prakt. Arzt, 1898.

Jamin, Dr. F., Prof. der inneren Medizin, der Kinderheilkunde und der Pharmakologie, 1903.
Jordis, Dr. E., Prof. für Chemie, 1902.
Koeberlin, Dr. H., Oberarzt an der Kreisirrenanstalt, 1885.
Königer, Dr. H., Privatdozent für innere Medizin, 1904.
Kreuter, Dr. E., Privatdozent für Chirurgie, 1905.
Kryger, Dr. M. v., Prof. der Chirurgie, 1898.
Lenk, Dr. H., Prof. der Geologie und Mineralogie, 1906.
Limpach, Dr. L., Hofapotheker, 1893.
Menge, Dr. K., Prof. der Geburtshülfe und Gynäkologie, 1905.
Merkel, Dr. H., Privatdozent für patholog. Anatomie, 1903.
Nagel, Dr. M., Assistent an der Kinderklinik, 1907.
Noether, Dr. M., Prof der Mathematik, 1875.
Paal, Dr. K., Prof. der Chemie, 1887.
Penzoldt, Dr. F., Prof. der inneren Medizin, 1874.
Reiger, Dr. L., Prof. der Physik, 1902.
Römer, Dr. F., Assistent am chemischen Laboratorium, 1907.
Rosenthal, Dr. I., Prof. der Physiologie, 1872.
Schleich, H. v., Hauptmann und k. Kämmerer, 1906.
Schulz, Dr. F. G., Geologe in Berlin, 1907.
Schulz, Dr. O., Prof. für Physiologie, 1888.
Solereder, Dr. H., Prof. der Botanik, 1900.
Specht, Dr. G., Prof. der Psychiatrie, 1891.
Spuler, Dr. A., Prof. für Anatomie, 1894.
Wehnelt, Dr. A., Prof. der Physik in Berlin, 1900.
Weichardt, Dr, W., Privatdozent f. experimentelle Therapie, 1905.
Wiedemann, Dr. E., Prof. der Physik, 1886.
Würschmidt, Dr. A., Direktor der Kreisirrenanstalt, 1898.
Zander, Dr. E., Privatdozent für Zoologie, 1904.

Eingetreten sind in der Zeit vom 1. Januar 1907 bis zum 31. Dezember 1907 die Herren

G. Bever, O. de la Camp, E. Cuno, C. Friedheim, B. Funccius, M. Nagel, F. Römer, F. C. Schulz.

Ausgetreten sind in derselben Zeit die Herren

F. Bartel, L. Birckenbach, O. de la Camp, B. Funccius, H. Schulze.

B. Ehrenmitglieder.

Ihre Königliche Hoheit Dr. Therese Prinzessin von Bayern, 1903.

Seine Königliche Hoheit Dr. Karl Theodor Herzog in Bayern, 1888.

Arrhenius, Dr. Swante, Prof. der Physik, Stockholm, K.M. 1895, E.M. 1904

Baeyer, Dr. A. v., Prof. der Chemie, München, 1883.

Branca, Dr. W. v., Prof. der Geologie, Berlin, 1903.

Bütschli, Dr. O., Prof. der Zoologie, Heidelberg, K.M. 1897, E.M. 1899.

Ehlers, Dr. E., Prof. der Zoologie, Göttingen, O.M. 1869, E.M. 1874.

Engelmann, Dr. Th. W., Prof. der Physiologie, Berlin, K.M. 1899, E.M. 1903.

Eversbusch, Dr. O., Prof. der Augenheilkunde, München, O.M. 1886, E.M. 1901.

Exner, Dr. S., Prof. der Physiologie, Wien, K.M. 1901, E.M. 1903.

Fischer, Dr. E., Prof. der Chemie, Berlin, O.M. 1882, K.M. 1886, E.M. 1895.

Goebel, Dr. K., Prof. der Botanik, München, K.M. 1901, E.M. 1903.

Golgi, Dr. C., Prof. der allgemeinen Pathologie, Pavia, K.M. 1895, E.M. 1903.

Groth, Dr. P., Prof. der Mineralogie, München, K.M. 1888, E.M. 1903.

Haeckel, Dr. E., Exzellenz, Prof. der Zoologie, Jena, 1903.

Hensen, Dr. V., Prof. der Physiologie, Kiel, 1901.

Hering, Dr. E., Prof. der Physiologie, Leipzig, K.M. 1897, E.M. 1903.

Hertwig, Dr. O., Prof. der Anatomie, Berlin, K.M. 1889, E.M. 1899.

Hoff, Dr. J. H. van't, Prof. der Chemie, Berlin, 1902.

Jordan, Dr. Camille, Prof. der Mathematik, Paris, 1897.

Kohlrausch, Dr. F., Prof. der Physik, Präsident der physikalisch-technischen Reichsanstalt a. D., Marburg i/H., K.M. 1883, E.M. 1896.

Klein, Dr. F., Prof. der Mathematik, Göttingen, O.M. 1872, E.M. 1875.

Koch, Dr. R., Exzellenz, Prof. der Hygiene, Berlin, K.M. 1883, E.M. 1895.

Königsberger, Dr. L., Prof. der Mathematik, Heidelberg, 1904.

Leber, Dr. Th., Prof. der Augenheilkunde, Heidelberg, 1899.

Leube, Dr. W. v., Prof. der Medizin, Würzburg, O.M. 1868, E.M. 1886.

Leyden, Dr. E. v., Exzellenz, Prof. der Medizin, Berlin, 1902.
Lister, Dr. Lord J., Prof. der Chirurgie, London, 1883.
Michel, Dr. J. v., Prof. der Augenheilkunde, Berlin, O.M. 1873, K.M. 1878, E.M. 1895.
Neumayer, Dr. G. v., Exzellenz, Neustadt i. Pf., 1906.
Ostwald, Dr. W., Prof. der physikal. Chemie, Leipzig, K.M. 1895, E.M. 1897.
Pfeffer, Dr. W., Prof. der Botanik, Leipzig, 1901.
Picard, Dr. E., M. de l'Institut, Paris, 1904.
Ramsay, Dr. W., Prof. der Chemie, London, 1903
Recklinghausen, Dr. F. v., Prof. der path. Anatomie, Straßburg i. E., 1896.
Retzius, Dr. G., Prof. der Anatomie, Stockholm, K.M. 1895, E.M. 1901.
Rindfleisch, Dr. G. E. v., Prof. der path. Anatomie, Würzburg, K.M. 1883, E.M. 1899.
Röntgen, Dr. C. v., Prof. der Physik, München, K.M. 1889, E.M. 1897.
Sattler, Dr. H., Prof. der Augenheilkunde, Leipzig, O.M. 1879, K.M. 1886, E.M. 1895.
Sämisch, Dr. O., Prof. der Augenheilkunde, Bonn, K.M. 1887, E.M. 1899.
Schuster, Dr. A., Prof. der Physik, Manchester, 1903.
Schwendener, Dr. S., Prof. der Botanik, Berlin, 1901.
Strasburger, Dr. E, Prof. der Botanik, Bonn, K.M. 1883, E.M. 1903.
Strümpell, Dr. A. v., Prof. der Medizin, Breslau, O.M. 1886, E.M. 1904.
Thomson, Dr. J. J., Prof. der Physik, Cambridge, 1903.
Voit, Dr. C. v., Prof. der Physiologie, München, K.M. 1863, E.M. 1883.
Volhard, Dr. J., Prof. der Chemie, Halle a. S., O.M. 1879, K.M. 1882, E.M. 1904.
Waldeyer, Dr. W., Prof. der Anatomie, Berlin, 1897.
Weber, Dr. H., Prof. der Physik, Braunschweig, 1899.
Weber, Dr. H., Prof. der Mathematik, Straßburg i. E., 1900.
Weismann, Dr. A., Exzellenz, Prof. der Zoologie, Freiburg i. Br., 1897.
Zehender, Dr. W. v., Prof. der Augenheilkunde, Eutin, 1899.
Zeuthen, Dr. H. G., Prof. der Mathematik, Kopenhagen, 1901.

Zweifel, Dr. P., Prof. der Gynäkologie, Leipzig, O.M. 1876, E.M. 1887.

Die Gesellschaft verlor durch Tod ihre Ehrenmitglieder

M. Berthelot, H. Moissan, A. v. Rothmund, Sir W. Thomson Lord Kelvin.

C. Korrespondierende Mitglieder.

Arnold, Dr. J., Exzellenz, Prof. der path. Anatomie, Heidelberg, 1896.
Auwers, Dr. K., Prof. der Chemie, Greifswald, 1897.
Bäumler, Dr. Ch., Prof. der Medizin, Freiburg i. Br., O.M. 1872, K.M. 1874.
Bertoni, Dr. G., Prof. der Chemie, Livorno, 1895.
Blanckenhorn, Dr. M., Halensee-Berlin, O.M. 1890, K. M. 1903.
Bokorny, Dr. Th., Gymnasial-Prof., München, O.M. 1888, K.M. 1896.
Boström, Dr. E., Prof. der path. Anatomie, Gießen, O.M. 1879, K.M. 1881.
Brill, Dr. A. v., Prof der Mathematik, Tübingen, 1894.
Buchner, Dr. Ed., Prof. der Chemie, Berlin, 1897.
Chiari, Dr. H., Prof der path. Anatomie, Straßburg i. E., 1897.
Curtius, Dr Th., Prof der Chemie, Heidelberg, O.M. 1886, K.M. 1896.
Déjérine, Dr J., Prof, Médecin de l'hospice de Bicêtre, Paris, 1895.
Delpino, Dr. F., Prof. der Botanik, Neapel, 1875.
Duncan, Dr M., Prof. der Gynäkologie, London, 1883.
Ebert, Dr. H., Prof. der Physik, München, O.M. 1887, K.M. 1894.
Eberth, Dr C., Prof der path. Anatomie, Halle a. S., 1895.
Ebner, Dr. V. v., Prof der Histologie, Wien, 1901.
Elster, Dr. H., Prof der Physik, Wolfenbüttel, 1903.
Elterlein, Dr. A. v., Exzellenz, kais. ottoman. Unterstaatssekretär, Konstantinopel, O.M. 1895, K.M. 1900.
Engler, Cr. A., Prof. der Botanik, Berlin, 1902.
Filehne, Dr W., Prof der Pharmakologie, Breslau, O.M. 1874, K.M. 1886.
Fittig, Dr. R., Prof. der Chemie, Straßburg i. E., 1888.
Foster, Dr B., Prof. der Medizin, Birmingham, 1866.
Frommel, Dr. R., Prof. der Gynäkologie. München, O.M. 1887, K.M. 1901.
Geitel, Dr. O., Prof. der Physik, Wolfenbüttel, 1903.
Günther, Dr. S., Prof. der Geographie, München, O.M. 1873, K.M. 1874.

Hadamard, Dr. J., Prof der Mathematik, Paris, 1899.
Hansen, Dr. A., Prof der Botanik, Gießen, O.M. 1879, K.M. 1882.
Hantzsch, Dr. A., Prof der Chemie, Leipzig 1901.
Heller, Dr. A., Prof. der path. Anatomie, Kiel, O.M. 1869, K.M. 1872.
Hertwig, Dr. R., Prof der Zoologie, München, 1889.
Hilbert, Dr. D., Prof. der Mathematik, Göttingen, 1899.
Horsley, Dr. V., Prof. der Chirurgie, F. R. S., London, 1901.
Hubrecht, Dr A., Prof. der Zoologie, Utrecht, O.M. 1874, K.M. 1875.
Karrer, Dr. F., Direktor der Irrenanstalt Klingenmünster, O.M. 1872, K.M. 1883.
Knoblauch, Dr. O., Prof der Physik, München, O.M. 1889, K.M. 1896.
Knorr, Dr. L., Prof. der Chemie, Jena, O.M. 1883, K.M. 1886.
Kollmann, Dr J., Prof. der Anatomie, Basel, 1897.
Kossel, Dr. A., Prof. der Physiologie, Heidelberg, 1903.
Krause, Dr. W., Prof. der Anatomie, Berlin, 1861.
Kries, Dr. J. v., Prof. der Physiologie, Freiburg i. Br., 1889.
Lépine, Dr. Prof. der Medizin, Lyon, 1888.
Lieben, Dr. A., Prof der Chemie, Wien, 1870.
Limpricht, Dr H., Prof. der Chemie, Greifswald, 1856.
Luciani, Dr. L., Prof. der Physiologie, Rom, 1895.
Lüroth, Dr. J., Prof. der Mathematik, Freiburg i. Br., 1883.
Marchand, Dr. F., Prof. der path. Anatomie, Leipzig, 1896.
Meyer, Dr. E. v., Prof der Chemie, Dresden, 1897.
Mosso, Dr A., Prof. der Physiologie, Turin, 1895.
Munk, Dr. Herm., Prof der Physiologie, Berlin, 1897.
Müller, Dr. W., Prof d. path. Anatomie, Jena, O.M. 1856, K.M. 1861.
Nernst, Dr. W., Prof. der physikal. Chemie, Berlin, 1897.
Öbbeke, Dr. K., Prof. der Mineralogie, München, O.M. 1887, K.M. 1896.
Orth, Dr. J., Prof. der path. Anatomie, Berlin 1897.
Ost, Dr. H., Prof. der Chemie, Hannover, 1889.
Oudemans, Dr. C. A. J. A., Prof. der Botanik, Amsterdam, 1861.
Planck, Dr. M., Prof. der Physik, Berlin, 1897.
Prym, Dr. F., Prof. der Mathematik, Würzburg, 1883.
Radlkofer, Dr. L., Prof der Botanik, München, 1901.
Raymond, Dr. F., Prof, Médecin de la Salpêtrière, Paris, 1895.
Röhring, Oberstabsarzt a. D., Nürnberg, O.M. 1886, K.M. 1896.
Sarasin, Dr. Ed., Grand Saconnet, Genf, 1896.

Schmidt, Dr G. C., Prof. der Physik, Münster i. W., O.M. 1893, K.M. 1900.
Schwalbe, Dr. G., Prof der Anatomie, Straßburg i. E., 1886.
Schweinfurth, Dr. G., Kairo, 1865.
Segre, Dr. C., Prof. der Mathematik, Turin, 1901.
Simon, Dr. H. Th., Prof der Physik, Göttingen, O.M. 1894, K.M. 1899.
Steiner, Dr. J., Prof., prakt. Arzt, Cöln, O.M. 1876, K.M. 1879.
Stintzing, Dr R., Prof. der Medizin, Jena, 1899.
Tafel, Dr. J., Prof. der Chemie, Würzburg, O.M. 1884, K.M. 1902.
Thiele, Dr. J., Prof der Chemie, Straßburg i. E., 1897.
Uhthoff, Dr. W., Prof. der Augenheilkunde, Breslau, 1899.
Vongerichten, Dr. E., Prof der Chemie, Jena, O.M. 1873, K.M. 1883.
Wegscheider, Dr. R., Prof. der Chemie, Wien, 1902.
Weyl, Dr. Th., Privatdozent, Berlin-Charlottenburg, O.M. 1879, K.M. 1883.
Wiedersheim, Dr. R., Prof der Anatomie, Freiburg i. Br., 1899.
Wislicenus, Dr. W., Prof. der Chemie, Tübingen, 1897.
Zuntz, Dr. N., Prof der Physiologie, Berlin, 1897.

Die Gesellschaft verlor durch den Tod ihre korrespondierenden Mitglieder H. Hoyer, H. Ullrich.

Vorstand.

Vom 13. Mai 1907 an bestand der Vorstand aus den Herren

Rosenthal, I., I. Vorsitzender,
Wiedemann, E., II. Vorsitzender,
Schulz, O., Redakteur der Berichte,
Gutbier, A, I. Schriftführer,
Jamin, F., II. Schriftführer,
Limpach, L, Rechnungsführer.

Tauschverkehr.

Zu den Gesellschaften, mit denen die Sozietät in Tauschverkehr steht, sind im Laufe des Jahres 1907 hinzugetreten:

St. Petersburg: Russische Physiko-chemische Gesellschaft; Physikalische Sektion.

Calcutta: Asiatie Society of Bengal.

Zusendungen von Büchern etc. für die Gesellschaft wolle man direkt an die Physikalisch-medizinische Sozietät in Erlangen richten, die, sofern nicht **besondere** Empfangsanzeige **verlangt** wird, für eingegangene Schriften **nur** in dem folgenden Verzeichnisse dankt.

Verzeichnis

der vom 1. Januar bis 31. Dezember 1907 eingelaufenen Druckschriften.

A. Im Tauschverkehr.

Amsterdam, Koninklijke Akademie van Wetenschappen: Jaarboek 1906. — Verslag van de gewone Vergaderingen der wis- en natuurk. Afd. Letterkunde 8, 1907. — Rufius Crispinus. Carmen 1907.

Arcachon, Société scientifique et station zoologique: Travaux 9, 1906.

Augsburg, Naturhistorischer Verein für Schwaben u. Neuburg: Bericht 37.

Aussig, Naturwissenschaftlicher Verein: Bericht.

Baltimore, American Chemical Journal 36 (1906), Nr. 1—6. 37 (1907), Nr. 1—6. 38 (1907), Nr. 1—5.

— John Hopkins University, Biological Laboratory: Memoirs. — Circular.

Bamberg, Naturforschende Gesellschaft: Bericht 19. 20.

Basel, Naturforschende Gesellschaft: Verhandlungen 19 (1907), Nr. 1. 2.

Batavia, Natuurkundig Vereeniging in Nederl.-Indïe: Tijdschrift 66.

Bautzen, Naturwissenschaftliche Gesellschaft Isis: Sitzungsberichte und Abhandlungen.

Bergen, Bergens Museum: Aarbog 1906, 3. 1907, 1. 2. — Aarsberetning for 1906. — Sars, G. O.: An Account of the Crustacea of Norway V, 17—20. — Meeresfauna von Bergen.

Berkeley, University of California: Announcement of Publications. — Publications. Pathology 1 (1907), Nr. 8. 9. — Physiology 3 (1907), Nr. 8. 9.

Berlin, Akademie der Wissenschaften: Sitzungsberichte 1907, Nr. 1—53.

— Botanischer Verein der Provinz Brandenburg: Verhandlungen 48 (1906).

Berlin, Deutsche chem. Gesellschaft: Berichte 40 (1907), Nr. 1—18.
— Geol. Landesanstalt und Bergakademie: Jahrbuch 24, 1903.
— Verein für innere Medizin: Verhandlungen.
— Medizinische Gesellschaft: Verhandlungen 37. 38.
— Gesellschaft naturforschender Freunde: Sitzungsberichte.
— Deutsche Physikalische Gesellschaft: Berichte 5 (1907), Nr. 1—24; enthaltend: Verhandlungen 9, 1907, Nr. 1—24 und Literaturverzeichnis 6, 1907, Nr. 1—24.
Bern, Naturforschende Gesellschaft: Mitteilungen 1609—1628.
Bonn, Naturhistorischer Verein für die preußischen Rheinlande und Westfalen: Verhandlungen 63, 2. 64, 1. — Sitzungsberichte 1906, Nr. 2.
Bordeaux, Société des Sciences physiques et naturelles: Mémoires. — Observations plumométriques et thermométriques 1905/06. — Procès-Verbaux 1905/06.
Boston, American Academy of Arts and Sciences: Proceedings 43, Nr. 1—11.
— Society of Natural History: Proceedings 33 (1906), Nr. 3—9.
— Naturalist vde: Salem.
Braunschweig, Verein für Naturwissenschaften: Jahresbericht.
Bremen, Naturwissenschaftlicher Verein: Abhandlungen XIX, 1.
Breslau, Schlesische Gesellschaft für vaterländische Kultur: Jahresbericht 84, 1906 u. Erg.-Heft.
Brooklyn, The Museum of the Brooklyn Institute of Arts and Sciences. Science Bulletin I, 9. 10. — Memoirs of natural sciences.
Brünn, Naturforschender Verein: Verhandlungen 44 (1905). — Bericht der meteorologischen Kommission 24 (1904).
Brüssel, Académie Royale de Médecine de Belgique: Bulletin Sér. IV, 20 (1906), Nr. 11. 21 (1907), Nr. 1—11.
— Académie Royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-Arts de Belgique: Annuaire 1907. — Mémoires de la Classe des Sciences in 8°: 2 (1907), Nr. 1. 2; in 4°: 1, Nr. 3. 4. — Bulletin 1906, Nr. 11. 12 (1907), Nr. 1—8.
— Société Entomologique de Belgique: Annales 50 (1906).
Société Royale de Botanique de Belgique: Bulletin 43 (1906/07), Nr. 1—3.
— Société Belge de Géologie, de Paléontologie et d'Hydrologie: Procès-Verbaux 20 (1906), Nr. 3—5. — Bulletin: Mémoires 21 (1907), Nr. 1. 2. — Procès-Verbaux 21 (1907), Nr. 1—7.
Budapest, Ungarische Akademie der Wissenschaften: Mathematische und Naturwissenschaftliche Berichte aus Ungarn 23 (1905). — Értekezések a természettudományok köréből. — Értekezések a mathematikai tudományok köréből. — Mathematikai és természettudományi Értesitö 24 (1906), Nr. 3—5. 25 (1907), Nr. 1. — Rapport 1906.
Buenos Aires, Museo Nacional: Anales Ser. III, t. 6. 7. — Comunicaciones.

Buenos Aires, Ministerio de agricultura. Sección de zootecnia, bacteriología, veterinaria y zoología: Anales.
— Deutscher Wissenschaftlicher Verein: Veröffentlichungen. — Stöpel, K. Th.: Eine Reise in das Innere der Insel Formosa und die erste Besteigung des Niitakayama '(Mount Morrison)'. Weihnachten 1898. Buenos Aires 1905.
Bukarest, Societatii de Sciinte Fizice: Buletinul 15 (1906), Nr. 5. 6. 16 (1907), Nr. 1—4.
Calcutta, Asiatic Society of Bengal: Journal & Proceedings 1906: II, 1—10. 1907: III, 1. — Memoirs V, 1, 1905: Nr. 1—19. Sppl. 1906.
Cambridge (Engl.), Philosophical Society: Proceedings 14, 1—3. — List of Fellows 1907.
— (Mass.), Museum of Comparative Zoology at Harvard College: Bulletin 50 (1906), Nr. 6—9. 51 (1907), Nr. 1—6. 8. Report 1906/07.
Chemnitz, Naturwissenschaftliche Gesellschaft: Bericht.
Cherbourg, Société Nationale des Sciences Naturelles et Mathématiques: Mémoires Ser. IV, 5 (1905/06).
Christiania, Kgl. Universität: Norges officielle Statistik.
Chur, Naturforsch. Gesellschaft Graubündens: Jahresbericht 49.
Córdoba, Academia Nacional de Ciencias de la República Argentina: Boletin.
Danzig, Naturforschende Gesellschaft: Schriften 12 (1907), Nr. 1.
Dorpat siehe **Jurjew**.
Dresden, Gesellschaft für Natur- und Heilkunde: Jahresbericht 1905/06.
— Naturwissenschaftl. Gesellschaft Isis: Sitzungsberichte 1906: Juli—Dez. 1907: Jan.—Juni.
Dublin, Royal Dublin Society: The economic Proceedings I, 9—11. — The scientific Proceedings XI, 13—20. — Transactions IX, 4—6.
— Royal Irish Academy: Proceedings Sect. A. vol. 26, 2. 27, 1—7. Sect. B vol. 26, 7—10. — Transactions. Sect. B 33. Tit. u. Inh.
Dürkheim, Pollichia: Mitteilungen 22. — Zwick, Hermann: Grundlagen einer Stabilitätstheorie für passive Flugapparate '(Gleitflieger)' und für Drachenflieger; die Hauptbedingungen der Stabilität. Dürkheim 1907.
Edinburgh, Royal College of Physicians: Reports from the laboratory.
— Botanical Society: Transactions.
— Physical Society: Proceedings.
— Royal Society: Proceedings 26, 6. 27, 1—5. — Transactions 45, 1. 2.
Elberfeld, Naturwissenschaftlicher Verein: Jahresbericht.
Emden, Naturforsch. Gesellschaft: Jahresbericht 90. 91. — Schriften.
Florenz, Biblioteca Nazionale Centrale: Bollettino delle pubblicazioni italiane Nr. 75—84.

Florenz, Istituto di Studi Superiori: Pubblicazioni. — Sezione di med. e chirurg. — Sez. di scienze fis. e naturali.
— Società Botanica Italiana: Bullettino.
Frankfurt a. M., Ärztlicher Verein: Jahresbericht über die Verwaltung des Medizinalwesens, die Krankenanstalten und die öffentlichen Gesundheitsverhältnisse der Stadt Frankfurt a. M 48, 1904. — Tabellarische Übersichten betreffend den Zivilstand der Stadt Frankfurt a. M.
— Senckenbergische Naturforsch. Gesellschaft: Bericht 1907. — Abhandlungen. 29, 2. — Benutzungs-Ordnung für die Senckenbergische Bibliothek 1907. — Festschrift zur Erinnerung an die Eröffnung des neuerbauten Museums der Senckenbergischen Naturforschenden Gesellschaft zu Frankfurt a. M. am 13. Okt. 1907.
— Physikalischer Verein: Jahresbericht 1905/06.
Frankfurt a. O., Naturwissenschaftlicher Verein: Helios. Abhandlungen und Mitteilungen aus dem Gesamtgebiete der Naturwissenschaften. — Societatum Litterae.
Frauenfeld, Thurgauische Naturforschende Gesellschaft: Mitteilungen.
Freiburg i. B., Naturforschende Gesellschaft: Berichte.
Fulda, Verein f. Naturkunde: Bericht.
St. Gallen, Naturwissenschaftliche Gesellschaft: Jahrbuch: 1906.
Genf, Société de Physique et d'Histoire Naturelle: Compte rendu 23 (1906).
Gent, Kruidkundig Genootschap Dodonaea: Jaarboek.
Genua, Accademia Medica: Bollettino.
— Museo Civico di Storia Naturale: Annali S. III, 2.
Gießen, Oberhessische Gesellschaft für Natur- und Heilkunde: Bericht. Medizin. Abt. 1, 1906. 2, 1907. Naturwiss. Abt. 1, 1904/06.
Görlitz, Naturforschende Gesellschaft: Abhandlungen 25 (1906), 2.
Göteborg, Kgl. Vetenskaps- och Vitterhets Samhälles: Handlingar.
Göttingen, Gesellsch. der Wissenschaften: Nachrichten, Math.-phys. Kl. 1907, Nr. 1—4. — Geschäftliche Mitteilungen 1906, Nr. 2. 1907, Nr. 1.
Graz, Verein der Ärzte in Steiermark: Mitteilungen 44 (1907), Nr. 1—12.
— Naturwissenschaftlicher Verein für Steiermark: Mitteilungen.
Greifswald, Naturwissenschaftl. Verein für Neu-Vorpommern und Rügen: Mitteilungen 37. 38.
Haarlem, Musée Teyler: Archives Sér. II, Vol. 10, Nr. 4. vol. 11, Nr. 1.
Halifax, New Scotian Institute of Science: Proceedings and Transactions XI, 2.
Halle a. S., Kaiserl. Leopoldino-Carolinische Deutsche Akademie der Naturforscher: Leopoldina 43 (1907), Nr. 1—12.
— Naturforschende Gesellschaft: Bericht.
— Naturwissenschaftlicher Verein für Sachsen und Thüringen: Zeitschrift für Naturwissenschaften 78, Nr. 6. 79, Nr. 1—6.
Hamburg, Naturwissenschaftlicher Verein in Hamburg-Altona: Ver-

handlungen III. Folge, 14. — Abhandlungen XIX, 1. 2.

Hamburg, Verein für naturwissenschaftl. Unterhaltung: Verhandlungen 13 (1905—07).

Hanau, Wetterauische Gesellschaft für die gesamte Naturkunde: Bericht.

Hannover, Naturhistorische Gesellschaft: Jahresbericht.

Heidelberg, Naturhistorisch-Medizinischer Verein: Verhandlungen N. F. VIII, 3. 4.

Helsingfors, Societas pro Fauna et Flora Fennica: Acta 27. 28. — Meddelanden. — Herbarium Musei Fennici Meddelanden.

— Societas Scientiarum Fennica: Acta. — Bidrag till kännedom of Finlands Natur och Folk. — Öfversigt. — Observat. publiées par l'Institut météorlogique central. — Observations météorol. p. p. l'Institut météorol. central. — Exploration internat. des régions polaires 1882/84. — Expédition pol. finlandaise III. — État des glaces et des neiges 1895/96.

Helsingfors, Société Finlandaise de géographie: Meddelanden.

Jekaterinburg, Société Ouralienne de Médecine: Mémoires 15.

Innsbruck, Naturwissenschaftlich-Medizin. Verein: Berichte 30 (1905/07).

Jurjew, Naturforschende Gesellschaft: Archiv für die Naturkunde Liv., Esth- u. Kurlands. — Sitzungsberichte XV, 2—4. XVI, 1. Schriften.

Karlsruhe, Naturwissenschaftlicher Verein: Verhandlungen.

Kasan, Société Physico-Mathématique: Bulletin Ser. II, T. 15, 3.

Kassel, Verein für Naturkunde: Abhandlungen und Berichte 51.

Kiel, Naturwissenschaftlicher Verein in Schleswig-Holstein: Schriften XIII, 2.

Kiew, Société des Naturalistes: Mémoires 20, 2.

Klausenburg (Kolozsvár), Siebenbürgischer Museumsverein: Sitzungsberichte.

Königsberg i. Pr., Physikalisch-Ökonomische Gesellschaft: Schriften 47 (1906).

Kopenhagen, K. Danske Videnscabernes Selskab: Oversigt 1906, Nr. 6. 1907, Nr. 1—4.

— Naturhistorisk Forening: Meddelelser.

— Medicinske Selskab: Forhandlinger 1906/07.

La Haye, Société Hollandaise des Sciences: Archives Néerlandaises des Sciences exactes et naturelles Sér. II. 12, Nr. 1—5. m. Progr. 1907.

Lancaster & New-York, American Mathematical Society: Bulletin Sér. 2 vol. XIII, 5—10. XIV, 1—5. Register 1907.

Landshut, Botanischer Verein: Bericht.

La Plata, Facultad de Agronomia y Veterinaria: Revista Epoca II, 2, Tomo II, Nr. 4—6.

Lausanne, Société Vaudoise des Sciences Naturelles: Bulletin 157—160. — Procès-Verb. zu vol. 43. pag. I—LVIII. — Observations

météorologiques faites à la Station météorologique du Champ de-l'Air. Institute agricole de Lausanne 1906.

Lawrence, Kansas University: Science Bulletin IV, 1—6. — Bulletin, Annual, on the Mineral Resources of Kansas 1902/03. — Survey, The University Geological, of Kansas: VIII, 1904.

Leipzig, Jablonowskische Gesellschaft: Jahresbericht 1907.

— Naturforschende Gesellschaft: Sitzungsberichte 33.

— Sächsische Gesellschaft der Wissenschaften, Mathematisch-Physikal. Klasse: Berichte 1906, Nr. 6—8. 1907, Nr. 1—3.

— Medizinische Gesellschaft: Berichte. — Verhandlungen 1906.

Linz, Museum Francisco-Carolinum: Jahresbericht 65, 1907 nebst den Beiträgen zur Landeskunde von Österreich o. d. Enns. Liefrg. 59.

London, Nature Nr. 1946—1999.

— Mathematical Society: Proceedings Ser. II. vol. IV, 7. vol. V, 1—7, vol. VI, 1. — List of Members 1907/08.

— Royal Society: Proceedings Series A: 527—534. Series B: 528—535. — Transactions Ser. A, vol. 207, p. 1—544. Ser. B, vol. 199, p. 31—392. — List of Members. — Year-Book. — Record. — Reports to the Malaria Committee. — Reports to the Evolution Committee. — Obituary notices of fellows of the Royal Soc. — Reports of the Sleeping Sickness Commission. — Reports of the Commission for investigation of mediterranean fever 5—7.

Lüneburg, Naturwissenschaftlicher Verein für das Fürstentum Lüneburg: Jahreshefte 7 (1905—07).

Lüttich, Société Royale des Sciences de Liége: Mémoires 7.

Luxemburg, Institut Grand Ducal, Section des Sciences natur., phys. et mathém.: Publications. — Archives trimestrielles 1906, 3. 4.

— Société Botanique du Grand-Duché de Luxembourg: Recueil.

Luzern, Naturforschende Gesellschaft: Mitteilungen 5, 1907.

Madison (Wisc.), Wisconsin Academy of Sciences, Arts and Letters: Transactions 15 (1904), Nr. 1.

— Wisconsin Geological and Natural History Survey: Bulletin.

Magdeburg, Naturwissenschaftlicher Verein: Jahresbericht und Abhandlungen.

Mailand, Reale Istituto Lombardo di Scienze e Lettere: Rendiconti 39 (1906), Nr. 17—20. 40 (1907), Nr. 1—16.

— Società Italiana di Scienze Naturali: Atti 45, 3. 4. 46, 1. 2. — Memorie. — Elenco dei soci Istituti scientifici corrispondenti. Indice generale. 1906.

Manchester, The Manchester Literary & Philosophical Society: Memoirs and proceedings 51 (1906/07), Nr. 2. 3. 52 (1907/08), Nr. 1.

Marburg, Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften: Sitzungsberichte 1906. 1907.

Marseille, Faculté des Sciences: Annales.

Melbourne, Royal Geographical Society of Australasia: Transactions.
Meriden, Scientific Association: Transactions.
Mexico, Instituto geológico de México: Boletín 22. 24. — Parergones.
Milwaukee (Wisc.), Public Museum of the City: Report 25 (1906/07).
— Natural History Society: Bulletin 5 (1907), Nr. 1—3.
Minneapolis, Geological and Natural Survey of Minnesota: Bulletin. — Report.
Missoula (Montana): Bulletin of the University of Montana. Biological Ser. 13. — Geological Ser. 2. — Annual Report 1905/06. — Announcement for 1907. — Register 1905/06. 1906/07.
Montevideo, Museo Nacional: Anales. — Sección histórico filosófica.
Moskau, Société Impériale des Naturalistes: Bulletin 1905, Nr. 4. 1906, Nr. 1—4.
München, Gesellschaft für Morphologie und Physiologie: Sitzungsberichte 22. 23, 1.
— Ärztlicher Verein: Sitzungsberichte 16 (1906).
— Wochenschrift für Tierheilkunde und Viehzucht.
— Deutsche Gesellschaft für Anthropologie, Ethnologie und Urgeschichte: Korrespondenzblatt 38 (1907), Nr. 1—12.
— Ornithologischer Verein: Verhandlungen der Ornitholog. Gesellschaft in Bayern 6. 7.
Münster i. W., Westfäl. Provinzial-Verein für Wissenschaft und Kunst: Jahresbericht.
Neapel, Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche (Sezione della Società Reale di Napoli): Rendiconto 45 (Ser. III[a] vol. 12), Nr. 9—12. 46 (Ser. III[a] vol. 13), Nr. 1—7.
— Annali di Nevrologia 24 (1906), Nr. 5. 6. 25 (1907), Nr. 1—3.
— Zoologische Station: Mitteilungen 18, Nr. 2—4.
— Il Tommasi. Giornale di Biologia e di Medicina 2 (1907), Nr. 8.
Neuchâtel: Société des Sciences Naturelles: Bulletin.
New York, Academy of Sciences: Annals. — Memoirs. — Transactions.
— siehe Lancaster.
Nürnberg, Medizinische Gesellschaft u. Poliklinik: Jahresbericht 1906. — Sitzungsberichte 1906.
— Naturhistorische Gesellschaft: Abhandlungen XVI, XVII.
— Ärztlicher Lokalverein: Sitzungsberichte 1906.
— Germanisches Nationalmuseum: Anzeiger 1906, Nr. 1—4. — Mitteilungen.
Odessa, Société des Naturalistes de la Nouvelle Russie: Mémoires.
Offenbach, Verein für Naturkunde: Bericht.
Osnabrück, Naturwissenschaftlicher Verein: Jahresbericht.
Palermo, Circolo Matematico: Annuario 1907. — Rendiconti 23, 1—3.
Paris, Société de Biologie: Comptes rendus et Mémoires 1907, Nr. 1—39.
— Société Linnéenne: Bulletin.
— Société Zoologique de France: Bulletin 32, 2.
— Société Française de Physique: Ordre du jour Nr. 255—272.

— Bulletin 1906: 3. 4. 1907: 1—3. — Collection de mémoires relat. à la physique.

Passau, Naturhistorischer Verein: Bericht.

Perugia, Università, Facoltà di medicina: Annali.

Petersburg, Académie des Sciences: Bulletin Ser. VI, 1907: 1—18.

— Hortus Petropolitanus: Acta.

— Hortus Universitatis: Scripta. Fasc. 24. 25.

— Société des Naturalistes: Section de Botanique, Bulletin. — Comptes rendus 1906, Nr. 7. 8. 1907, Nr. 1—6. Travaux 35 (1906), 5. 6. 36 (1907), 3. — Section de Géologie et de Minéralogie, Travaux. — Section de Zoologie et de Physiologie, Travaux.

— Société physico-chimique russe; Chem. Sektion: Journal 38 (1906), Nr. 2—6. 8. 9. 39 (1907), Nr. 1—8. — Protokoly.

Philadelphia, Academy of Natural Sciences: Proceedings 1906, Nr. 3. 1907, Nr. 1. 2.

— College of Physicians: Transactions. Ser. 3, vol. 28. — Summary of the Annual Report of the library committee for 1906.

— Wagner Free Institute of Science: Transactions.

— American Philosophical Society: Proceedings 184—186. — The Record of the celebration of the two hundredth anniversary of the birth of Benjamin Franklin 1906. I.

Pisa, Scuola Normale Superiore (Scienze Fisiche e Matematiche): Annali.

Prag, Königlich Böhmische Gesellschaft der Wissenschaften: Jahresbericht 1906. — Sitzungsberichte (Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse) 1906.

— Lese- und Redehalle der deutschen Studenten: Bericht.

— Deutscher naturwissenschaftlich-medizinischer Verein für Böhmen „Lotos": Sitzungsberichte. N. F. 26 (1906). 27 (1907), Nr. 1—3.

Regensburg, Naturwissenschaftlicher Verein: Berichte.

Riga, Naturforscher-Verein: Korrespondenzblatt 49. 50. — Arbeiten.

Rio de Janeiro, Museu Nacional: Archivos.

Rochester, Academy of Sciences: Proceedings.

Rom, Accademia dei Lincei: Rendiconti (Classe di Scienze fisiche etc.) XVI, Sem. I, Nr. 1—12. Sem. II, Nr. 1—12. — Rendiconto dell' adunanza solenne 1907.

— Accademia Medica: Bullettino.

— Gazzetta Chimica Italiana 37 (1907), I, Nr. 1—6. II, Nr. 1—6.

St. Louis, Missouri Botanical Garden: Reports.

Salem, Essex Institute: Naturalist 331. 361. 415. 484. — Bulletin.

San Francisco, California Academy of Sciences: Proceedings.

Santiago (Chile), Société Scientifique du Chile: Actes 15 (1905), Nr. 3—5.

— Deutscher Wissenschaftlicher Verein: Verhandlungen.

Stockholm, Svenska Vetenskaps-Akademie: Handlingar 41 (1906), Nr. 4.

42 (1906), Nr. 2—9. — Entomologiska Förening: Tidskrift 28. — Arkiv för Botanik 6, 3. 4. — Arkiv für Matematik, Astronomi och Fysik. 3, 2—4. — Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi 2, 4—6. — Arkiv för Zoologi 3, 3. 4. — Årsbok 1907. — Meddelanden från K. Vetenskapsakademiens Nobelinstitut Bd. I, 7.

Straßburg, Kais. Universitäts- u. Landes-Bibliothek: Monatsberichte der Gesellschaft der Wissenschaften, des Ackerbaues und der Künste im Unterelsaß 39, 1—9. 40, 1—9. 41, 1—4.

Stuttgart, Verein für vaterländische Naturkunde in Württemberg: Jahresheft 63 mit Beilage.

Thorn, Coppernicus-Verein für Wissenschaft u. Kunst: Mitteilungen XIV. XV. — Jahresbericht.

Tokio, Medizinische Fakultät der Kaiserl. Japanischen Universität: Mitteilungen VII, 1—3.

Toulouse, Académie des Sciences, Inscriptions et Belles Lettres: Mémoires X, 6. — Bulletin.

Triest, Museo Civico di Storia Naturale: Atti.

— Società Adriatica di Scienze Naturali: Bollettino.

Tufts College (Mass.): Studies.

Turin, R. Accademia delle Scienze (Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali): Atti 42, Nr. 1—15. — Memorie Ser. II, Vol. 57. — Osservazioni Meteorologiche 1906—07.

Ulm, Verein für Mathematik und Naturwissenschaften: Jahreshefte.

Upsala, Läkareförening: Förhandlingar N. F. XII, Nr. 1—6.

Utrecht, Provincial Utrechtsch Genootschap: Aanteekeningen 1907. — Verslag 1907.

Washington, National Academy of Sciences: Memoirs.

— Smithsonian Institution: Miscellaneous Collections. — Report 1670. 1671. 1673. 1674. 1683. — Bulletin of the Philosoph. Society XV, p. 1—56.

— Library of the Surgeon Generals Office: Index-Catalogue XII, 1907.

— United States Geological Survey: Monographs. — Mineral Resources of the U. S. Calendar Year. — Water-Supply and Irrigation Papers. — Bulletin. — Professional Paper. — Report.

Wien, Akademie der Wissenschaften (Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse): Sitzungsberichte. Abt. I: 114 (1905), Nr. 1—10. 115 (1906), 1—10. Abt. IIa: 115 (1906), Nr. 1—10. Abt. IIb: 115 (1906), Nr. 1—10. — Abt. III: 115 (1906), Nr. 1—10. — Anzeiger 1907. — Mitteilungen d. prähistor. Komm. d. kais. Akad. d. Wiss. — Mitteilungen der Erdbeben-Kommission d. Kais. Akad. d. Wiss. 31.

— Zoolog.-Botanische Gesellschaft: Verhandlungen 56. 57.

— Naturhistorisches Hofmuseum: Annalen 20 (1905), Nr. 4. 21 (1906), Nr. 1. 2.

Wien, Geologische Reichsanstalt: Jahrbuch 57, Nr. 1—4. — Verhandlungen 1906, Nr. 14—18. 1907, Nr. 1—14.

— Naturwissenschaftl. Verein an der Universität: Mitteilungen 1906, Nr. 7—10. 1907, Nr. 1—11 & Reg. zu 1903—6. — Festschrift zur Feier des 25jähr. Bestandes 1907.

— Verein zur Verbreit. naturwissenschaftl. Kenntn.: Schriften 47.

Wiesbaden, Nassauischer Verein für Naturkunde: Jahrbücher 60 (1907).

Winterthur, Naturwissenschaftliche Gesellschaft: Mitteilungen.

Würzburg, Physikal.-Mediz. Gesellschaft: Sitzungsberichte 1906, Nr. 1—7. — Verhandlungen.

Zürich, Naturforschende Gesellschaft: Neujahrsblatt. — Vierteljahrschrift 51 (1906), Nr. 2—4. 52 (1906), Nr. 1. 2.

Zwickau, Verein für Naturkunde: Jahresbericht 1904—05.

B. Als Geschenk.

Armstrong, S. T.: The hospitals of Puerto Principe, Cuba. (S.-A. 1900.)

Sarasin, Ed. u. **Tommasina**, Th.: Sur quelques modifications qui produisent le dédoublement de la courbe de désactivation de la radioactivité induite. (S.-A.)

— —: De l'effet des écrans en toile métallique sur le rayonnement secondaire de radioactivité induite. (S.-A.)

Elster, J. u. Geitel, H.: Über die Radioaktivität der Erdsubstanz und ihre mögliche Beziehung zur Erdwärme. (Beil. z. Jahresb. d. Gymn. z. Wolfenbüttel 1907.)

— —: Über die Abscheidung radioaktiver Substanzen aus gewöhnl. Blei. (S.-A. 1906.)

— —: Über die Radioaktivität des Bleies. (S.-A.)

Kollmann, J.: Varianten am Os occipitale, besonders in der Umgebung des Foramen occipitale magnum. (S.-A.)

Comptes-rendus des travaux du Laboratoire de Carlsberg 7. 1. Copenhague 1907.

Judson, Adoniram B. (New York): The prevention of deformity after infantile paralysis by recumbency during the stage of recession (S.-A.)

Poeverlein, Hermann: Beiträge z. Kenntnis der deutschen Melampyrum-Arten. II. (S.-A.)

— —: Beiträge z. Kenntnis d. bayer. Veronica-Arten II. (S.-A.)

— —: Beiträge z. Flora der bayer. Pfalz III. (S.-A.)

— —: Die Literatur über Bayerns floristische, pflanzengeograph. u. phänologische Verhältnisse. (S.-A.)

Jahresbericht d. Königl. Bibliothek zu Berlin für 1905/06.

Archives des sciences biologiques p. p. l'Institut impér. de médecine expériment. à St. Pétersbourg 12 (1906) Nr. 4. 5. 13 (1907), Nr. 1. 2.

Feuille de renseignements pour biologistes. Auskunftsblatt für Biologen. 1907, Nr. 2—7. [Dorpat.]

Noble, Charles P.: Fibroid Tumors of the Uterus (S.-A. 1906.)

Les Prix Nobel 1903—1905.

Proceedings of the Physical Society of London 20, 4—6.

Report of the Kensington Hospital for Women 23, 1906.

Report, Annual of the Henry Phipps Institute for the Study, Treatment and Prevention of Tuberculosis. 2, 1904/05. 3, 1905/06.

Report, Annual. (Bellevue and Allied Hospitals, City of New York) 5, 1906.

Rundschau, Gynäkologische. 1 (1907), Nr. 4. 7. 14.

Spisův poctěných jubilejni cenou král. Společnosti Náuk v Praze. 18.

Célébration du deuxième Décennaire de la Société belge de Géologie, de Paléontologie et d'Hydrologie et Manifestation en l'honneur de M. Ernest van den Broeck 1907.

Sitzungen.

Die physikalisch-medizinische Sozietät hielt vom 1. Januar bis 31. Dezember 1907 neun Sitzungen ab, deren wissenschaftliches Material in dem nachstehenden Verzeichnis aufgeführt und größtenteils in den Abhandlungen und kurzen Mitteilungen dieses Bandes niedergelegt ist.

Verzeichnis der in den Sitzungen gehaltenen Vorträge.

Sitzung am 17. Januar 1907

im Hörsaale des hygienisch-bakteriologischen Instituts.

W. Weichardt: Über serologische Studien.
Diskussion: Spuler, Heim, Schulz, Paal, Gutbier, Weichardt.

Sitzung am 13. Februar 1907

im Hörsaale des zoologischen Instituts.

A. Fleischmann: Die Resultate meiner Phallusstudien und ihr Verhältnis zur Deszendenztheorie.
Diskussion: Gerlach, Spuler, Fuchs, Fleischmann.

Sitzung am 6. März 1907

im Hörsaale des anatomischen Instituts.

A. Denker: Was befähigt die Papageien zu sprechen?
Diskussion: Hermann, Rosenthal, Spuler, Heim, Specht, Denker.

L. Gerlach: Demonstration eines Muskeltorsos.
Diskussion: Hermann, Jamin, Gerlach.

Sitzung am 13. Mai 1907

im Hörsaale des physiologischen Instituts.

A. Spuler: Zur Lehre von den Blutlymphdrüsen.

Sitzung am 17. Juni 1907

im Hörsaale des pathologischen Instituts.

G. Hauser: Über extremen Hochstand des Zwerchfells bei einem Falle von Ileus.

O. Schulz: Die Zusammensetzung der Darmgase bei dem gleichen Falle.
Diskussion: Rosenthal, Jordis, Menge, Fuchs, de la Camp, Graser, Hauser, Schulz.

Sitzung am 8. Juli 1907

im Hörsaale des poliklinisch-pharmakologischen Instituts.

O. de la Camp: Über Wirbelsäulenperkussion mit Demonstrationen.
Diskussion: Hauser, Spuler, Jamin, de la Camp.

R. F. Fuchs: Über den Einfluss des Lichts auf den Organismus.
Diskussion: Weichardt.

A. Spuler: Über die Entwicklung der Neuroglia.

Stiftungssitzung am 20. Juli 1907

auf Birkners Keller.

E. Graser: Lord Lister und Ernst von Bergmann.

Sitzung am 19. November 1907

im Hörsaale des chemischen Laboratoriums.

A. Gutbier: Henri Moissan.

E. Jordis: Berthelot.

A. Spuler: Über die Entwicklung der Scheide aus dem Sinus urogenitalis.

Sitzung am 10. Dezember 1907

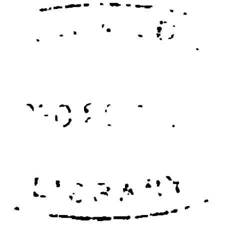
im Hörsaale des physiologischen Instituts.

I. Rosenthal: Zur Theorie der Enzyme.

Diskussion: Paal, Busch, Rosenthal.

O. Schulz: Die Lebenswichtigkeit der Schilddrüse.

Diskussion: Weichardt, Hauser, Heim, Denker, Spuler, Rosenthal, Fuchs, Schulz.



Studien über das Rhodium.
Das Atomgewicht des Rhodiums.

Von Alfred Hüttlinger.

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Einleitung.

Die Platinmetalle, zu denen bekanntlich das Rhodium gezählt wird, sind seit der Mitte des 18. Jahrhunderts bekannt. 1750 wurde das Platin zum ersten Male von Watson beschrieben, nachdem die erste Nachricht über dieses Metall durch den spanischen Mathematiker Antonio de Ulloa nach Europa gebracht worden war. Seiner silberähnlichen Farbe wegen wurde dem im goldhaltigen Sande südamerikanischer Flüsse aufgefundenem Erze der Name Platina gegeben, das Deminutivum des spanischen Wortes plata, zu deutsch: Silber. Bald wurde eine genauere Untersuchung des Platinerzes durch den Direktor der Stockholmer Münze, Scheffer, veröffentlicht, und im Anfange des 19. Jahrhundert, 1803, entdeckte Wollaston neben Platin in dessen Erz noch zwei neue Elemente, das Rhodium und das Palladium. In rascher Aufeinanderfolge fand Tennant im Jahre 1804 das Iridium und Osmium, während Claus im Jahre 1845 das Ruthenium in den Platinerzen entdeckte. In der Folgezeit fanden bedeutende Forscher, wie Berzelius, Davy, Vauquelin, Döbereiner durch Untersuchung der neuaufgefundenen Elemente Gelegenheit, hervorragende Arbeiten auf diesem Gebiete zu liefern.

Das Vorkommen der Platinerze blieb nicht allein auf den goldhaltigen Sand amerikanischer Flüsse beschränkt; vielmehr wurden bald bedeutende Lager von Platinerz in verschiedenen Distrikten des Uralgebirges entdeckt, die heute noch die größte Ausbeute liefern. Von weiteren Fundorten sind hauptsächlich zu nennen: Brasilien, Kalifornien, Borneo und die Insel Sumatra. An diesen Stellen findet sich das Platin zwar stets gediegen,

aber nie im reinen Zustande sondern stets legiert mit wechselnden Mengen von Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium und Ruthenium.

Hauptsächlich dem letzteren Umstande ist es zuzuschreiben, daß die Darstellung von chemisch reinem Platin solch' große Anforderungen an die Technik stellte und es langjähriger Erfahrung bedurfte, bis Verfahren ausgearbeitet wurden, die befriedigende Resultate der Reindarstellung des Platins wie seiner Begleiter ergaben. Es würde zu weit führen, die Gewinnung und Trennung sämtlicher Platinmetalle an dieser Stelle zu schildern; ich will mich aus diesem Grunde darauf beschränken, die Gewinnung und Trennung des Rhodiums, dem diese Arbeit gewidmet ist, aus den Platinerzen zu beschreiben.

Wie oben erwähnt, wurde das Rhodium von Wollaston im Jahre 1803 entdeckt und verdankt seinen Namen der rosenroten Farbe mancher seiner Salzlösungen. In den Platinerzen findet sich das Rhodium bis zu ca. 4,6%, während der Prozentgehalt an Rhodium im Osmiumiridium noch steigt, ja im Rhodiumgold von Mexiko eine Höhe von 34 bis 43 Prozent erreicht.

Das eigentliche Material zur Herstellung von Rhodium bilden vor allen Dingen neben Osmiumiridium die durch Fällen der Mutterlauge von der Platingewinnung mit Eisen oder Zink erhaltenen Rückstände:[1])

1. Die Rückstände werden mit verdünnter Salpetersäure erwärmt, in einem eisernen Kessel mit 0,5 kg Kalilauge und 5 kg Wasser auf 1 kg Rückstand gekocht, mit einem Teil Chlornatrium nach dem Trocknen vermischt und im Porzellanrohr bei schwacher Rotglut mit Chlor behandelt. Man löst hierauf in Wasser, dampft zur Entfernung des größeren Teils Chlornatrium ein, erhitzt zur Überführung des vorhandenen Iridium in Chlorid mit Salpetersäure und behandelt mit konz. Lösung von Ammoniumchlorid, hiedurch wird Ammoniumiridiumchlorid gefällt, während Ammoniumhexachlororhodiat mit rosenroter Farbe in Lösung bleibt. Durch wiederholte fraktionierte Fällung läßt sich schließlich alles Rhodiumsalz abscheiden[2]).

---

[1]) Dammer, Anorg. Chem. 3, 861.

[2]) Claus. Gmelin-Krauts Hdb., 6. Aufl., 3, 1257/1258.

2. Man schmilzt die erwähnten Rückstände mit einem Teil Blei und einem Teil Bleioxyd bei Rotglut; der Regulus enthält alle Metalle, die schwerer als Blei oxydierbar sind, während die Verunreinigungen der Rückstände sich in der Bleischlacke finden. Behandelt man weiter mit verdünnter Salpetersäure, so gehen Blei und die anderen Beimengungen in Lösung, die zurückbleibende, pulverige, metallische Masse wird, wie in 1. beschrieben, mit Chlornatrium gemengt und im Chlorstrom aufgeschlossen. Man behandelt nach dem Erkalten mit Wasser, wodurch alles Rhodium als Natriumhexachlororhodiat in Lösung geht, erwärmt mit Salpetersäure und entfernt durch fraktionierte Fällung mit Ammoniumchloridlösung alles Iridium; die jetzt erhaltene Lösung verdampft man zur Entfernung von Ammoniumchlorid zur Trockene, mengt den Rückstand mit 3 bis 4 Teilen Schwefel und erhitzt im Porzellantiegel, der von Kohlenpulver umgeben in einem Schmelztiegel steht, zur starken Rotglut. Der Tiegelinhalt wird nach dem Erkalten mit Königswasser, dann mit konz. Schwefelsäure ausgekocht und so im Rückstande noch unreines, fein verteiltes Rhodium erhalten. Unter Umrühren schmilzt man letzteres mit 3 bis 4 Teilen Zink zusammen und löst die erkaltete Masse in Königswasser; beim Eindampfen dieser Lösung kristallisiert gelbes Chloropentamminrhodichlorid aus, welches durch Umkristallisieren zu reinigen ist[1]).

3. Bei der Darstellung von Palladium erhält man einen in Salpetersäure unlöslichen Rückstand von Iridium, Ruthenium und Rhodium. Etwa 0,4 kg dieses mit Ammoniumchlorid schwach geglühten Rückstandes schmilzt man mit ca. 3 kg Zink unter Zusatz von Ammoniumchlorid und erhält die Temperatur 2 bis 3 Stunden wenig über dem Siedepunkt der Lösung. Den untersten Teil des Tiegelinhaltes, meist ein gut kristallisierter Regulus, schmilzt man nochmals mit 0,5 kg Zink unter Zusatz von Ammoniumchlorid, granuliert in Wasser und behandelt mit rauchender Salzsäure. Die hiebei als schwarzes Pulver zurückbleibenden Platinmetalle werden, mit Bariumchlorid gemischt, längere Zeit im Chlorstrom auf schwache Glühhitze erhitzt und in Wasser gelöst. Durch Schwefelsäure entfernt man das

---

[1]) Claus. N. Petersb. akad. Bull. **2**, 158; **4**, 453; J. **1855**, 444; Beitrag zur Chemie der Platinmetalle **1854**; J. pr. **85**, 229; Gibbs. J. pr. **84**, 65; **94**, 10.

Bariumchlorid und leitet in die auf 100° erwärmte Lösung mehrere Tage Wasserstoff. Aus dem erhaltenen Metallgemenge entfernt man durch Königswasser, Reduzieren mit Wasserstoff und nochmaliges Aufschließen im Chlorstrome bei Gegenwart von Bariumchlorid alles Platin und Palladium und trennt das Rhodium vom Iridium durch Eindampfen mit Salzsäure und Behandeln in der Kälte mit viel überschüssigem $NaHSO_3$; man erhält das Rhodium als amorphes, zitronengelbes Natriumdoppelsalz[1]).

Zur Reinigung des so erhaltenen Rhodiums geht Jörgensen[2]) folgendermaßen vor: Er schließt dasselbe durch Schmelzen mit Zink auf und versetzte die auf oben beschriebene Weise erhaltene, nach geschehener Oxydation des Iridiumchlorürs mit Salpetersäure und Ammoniumchlorid von Iridium befreite Lösung mit Ammoniak im Überschuß. Gelbes Chloropentamminrhodichlorid kristallisiert aus. Man verdampft auf dem Wasserbade zur Trockene und behandelt solange mit warmer verdünnter Salzsäure, bis die Waschflüssigkeit nicht mehr gefärbt wird. Es löst sich nur wenig des Rhodiumsalzes hiebei auf; das in siedendem Wasser gelöste Salz filtriert man heiß in verdünnte Salzsäure ein. Sofort beginnt die Abscheidung kleiner, gelber Kristalle des Chlorochlorids, welches man durch nochmaliges Umkristallisieren aus heißem, verdünntem Ammoniak chemisch rein erhält. Durch Glühen dieses Salzes im Kohlentiegel und darauffolgendes Schmelzen im Kalktiegel mittelst des Knallgasgebläses, wobei die letzten Spuren von Osmium und Silicium entfernt werden, erhält man das geschmolzene, reine Metall.

Das uns zu vorliegender Untersuchung zur Verfügung stehende Rhodium zeichnete sich durch hervorragende Reinheit aus, und ich möchte nicht versäumen, der Firma W. C. Heraeus in Hanau, die uns 100 g des reinen Präparates zur Verfügung stellte, an dieser Stelle den besten Dank auszusprechen. Leider ist es nicht möglich, die Reindarstellung des Materials zu schildern, da uns obengenannte Firma schon in einem früheren Schreiben bedeutet hat, daß sie bedauere, keine Ausführungen

---

[1]) Bunsen. A. **146**, 265; J. 1868, 280.

[2]) Jörgensen. J. pr. Chem. [2] **27**, 433, 489.

über die Herstellung des reinen Präparates geben zu können, da sie die Reindarstellung der Platinmetalle mehr oder minder als ihr Fabrikgeheimnis betrachte.

I. Oxyde des Rhodiums.

Theoretischer Teil.

Nach Wilm[1]) erhält man durch Glühen von fein gepulvertem Rhodium im Luftstrome das Rhodiumoxydul RhO, während Claus die Behauptung aufstellte, daß nur rutheniumhaltiges Rhodium die Eigenschaft, sich an der Luft in höherer Temperatur zu oxydieren, in hohem Grade besitze. Wir fanden durch unsere Versuche, die im nachfolgenden experimentellen Teil Erwähnung finden, die Aufstellungen von Wilm insofern bestätigt, als chemisch reines Rhodium in hervorragendem Maße die Eigenschaft besaß, sich an der Luft bei erhöhter Temperatur zu oxydieren. Wilm stellte mit reinem Rhodium zwei übereinstimmende Versuche an, die eine Gewichtszunahme von 12,96 % Sauerstoff ergaben, während der Formel des Rhodiumoxydul 13,29 % Sauerstoff entspricht. Bei unseren Versuchen konnten wir dagegen eine so gut definierte Verbindung als Wilm nicht erhalten, da eine Gewichtszunahme von 10,32 % Sauerstoff beim 1. Versuche, von 16,94 % bei Zuhilfenahme einer stärkeren Wärmequelle erzielt wurde. Wir setzten alsdann die Versuche fort, indem wir die Bedingungen derart änderten, daß chemisch reines Rhodium nicht mehr in der Luft, sondern im Sauerstoffstrome erhitzt wurde und erreichten hierbei eine Gewichtszunahme von 21,66 % Sauerstoff. Die Resultate dieser Versuche können also dahin zusammengefaßt werden, daß, wie schon A. Gutbier und F. Ransohoff[2]) bei ihren Studien über die Verbindungen des Ruthenium mit Sauerstoff gefunden haben, auch beim Erhitzen von pulverförmigem, chemisch reinem Rhodium an der Luft keine wohldefinierte Sauerstoffverbindung erhalten wird. Vielmehr ist es sehr wahrscheinlich, daß das Glühprodukt ein inniges Gemenge von Rhodiumdioxyd und Rhodium ist, was auch Gutbier und Ransohoff im gleichen Falle beim Ruthenium angenommen haben.

---

[1]) Wilm, Ber. 1882, 2225.

[2]) A. Gutbier und F. Ransohoff. Z. Anorg. Chemie Bd. 45, 243. (1905).

Die im experimentellen Teil folgenden Kurven geben ein anschauliches Bild von der Oxydation des Rhodiums an der Luft bezw. im Sauerstoffstrome. Das gebildete Produkt ist schwarz, wird nicht sogleich durch Wasserstoff reduziert, wohl aber beim gelinden Erwärmen.

Das wasserhaltige Hydrat des Rhodiumsesquioxydes $Rh(OH)_3 + H_2O$ wurde durch Fällung von Rhodiumsalzlösungen mittels Kalilauge als zitronengelbes Pulver von wechselnder Zusammensetzung, je nach der Konzentration der Kalilauge, erhalten. Es bildete das Ausgangsprodukt zur Darstellung der später erwähnten, in Wasser löslichen Halogenverbindungen des Rhodiums. Frisch gefällt ist es in konzentrierter Kalilauge mit orangegelber Farbe löslich, wird aber aus dieser Lösung beim Verdünnen wieder abgeschieden. Nach Descotils[1]) befindet es sich in der Lösung als „Rhodiumoxydkali“.

Das nach Claus[2]) durch anhaltendes Einteilen von Chlor in eine Lösung des Rhodiumsesquihydrats in konzentrierter Kalilauge dargestellte Rhodiumdioxydhydrat konnten wir auf gleiche Weise erhalten und demselben auch auf Grund mehrfacher Bestimmungen des Rhodiums, wie des aktiven Sauerstoffs, die von Claus aufgestellte Formel $Rh_2O_3 \cdot RhO_2 + 6\,H_2O$ zu erkennen. Den ebenfalls nach Claus, durch weiteres Einleiten von Chlor in obige Lösung hervorgerufenen flockigen, blauen Niederschlag, der rhodiumsaures Kalium enthalten soll, konnten wir nicht isolieren, obwohl wir mehrere Male eine prachtvoll tiefblau gefärbte Lösung über dem grünen Rhodiumdioxydhydrat erhalten hatten. Diese tiefblaue Färbung der Lösung hatte sich erst nach längerem Stehen gebildet, verschwand aber nach mehreren Tagen wieder, um einer vollständig farblosen Flüssigkeitsschicht Platz zu machen.

Zum Schlusse unserer Studien über die Oxyde des Rhodiums stellten wir noch verschiedene Versuche über die Einwirkung des Hydrazins auf Rhodiumsalzlösungen an. Dieselben hatten das Ergebnis, daß in Rhodiumsalzlösungen durch Hydrazin wohl ein flockiger, schwarzer Niederschlag entsteht, der zum größten Teile aus Rhodium besteht, allein zur quantitativen Abscheidung

---

[1]) Gmelin-Kraut, Bd. 3, S. 1261.
[2]) Claus. N. Petersb. akad. Bull. 2, 177.

läßt sich obiger Niederschlag erst dann verwerten, wenn er nochmals im Rosetiegel im Wasserstoffstrom reduziert wird. Mit einem Worte, Hydrazin vermag Rhodiumsalzlösungen nicht vollständig zu metallischem Rhodium zu reduzieren.

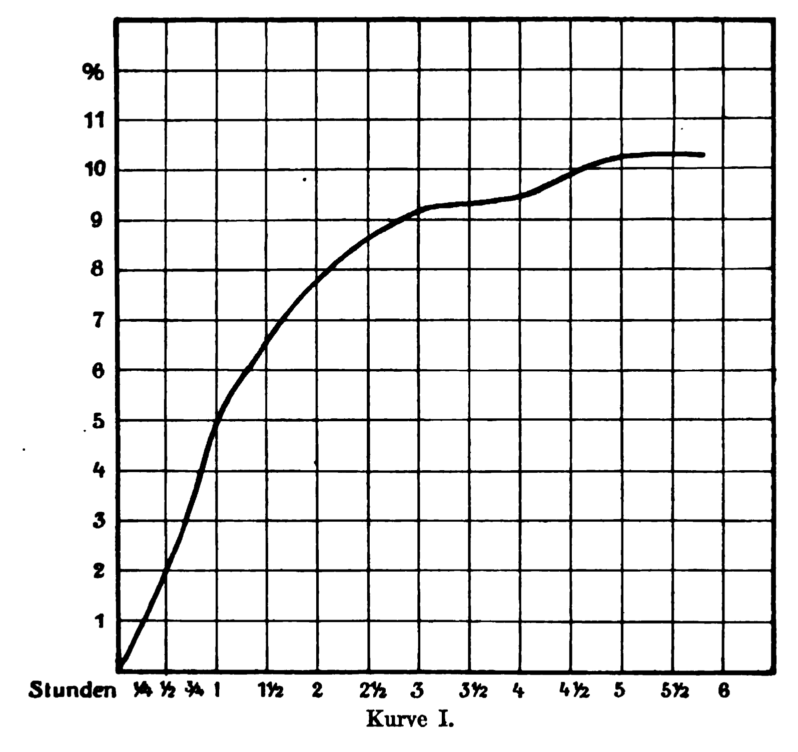
Experimenteller Teil.

Um das nach Wilm durch Erhitzen von chemisch reinem Rhodium an der Luft dargestellte Rhodiumoxydul, RhO, zu erhalten, verfuhren wir, wie folgt:

In einem Porzellantiegel, der zum Schutze vor den reduzierenden Flammengasen in einen größeren gestellt wurde, wurde ca. 0,5 g chemisch reines Rhodium abgewogen und über freier Flamme an der Luft erhitzt. Nach je $^1/_2$ stündigem Erhitzen wurde der Tiegel in den Exsikkator gebracht und nach einer weiteren $^1/_2$ Stunde gewogen. Dies wurde solange wiederholt, bis der Tiegel konstantes Gewicht zeigte und bei noch so starkem Erhitzen keine Gewichtszunahme mehr erfuhr. Das Resultat, das durch den auf solche Weise geleiteten Versuch erzielt wurde, mag außer durch die unten folgenden Zahlen, durch das beiliegende Bild der Kurve I veranschaulicht werden.

Es mag hier allgemein bemerkt sein, daß bei sämtlichen der Arbeit beiliegenden Kurven die Angaben der Zeit auf der Abscisse eingetragen wurden, während die Zahlen der prozentualen Gewichtszunahme an Sauerstoff auf der Ordinate ihren Platz fanden.

Kurve I zeigt uns somit ein langsames, stetiges Ansteigen des Sauerstoffgehaltes des Rhodiums beim Erhitzen mit ein- und derselben Flamme eines Teklubrenner, was auch aus den erhaltenen Zahlen folgt:



Kurve I.

Versuch I. Angewandtes Rhodium: 0,5488 g.

Zeit	Gewichtszunahme g	Prozentgehalt an Sauerstoff
½ h	0,0108	1,968
„	0,0292	5,32
„	0,0356	6,487
„	0,0434	7,908
„	0,0470	8,565
„	0,0506	9,22
„	0,0510	9,29
„	0,0519	9,457
„	0,0539	9,82
„	0,0560	10,22
„	0,0566	10,32
„	0,0566	10,32

Eine Probe des so erhaltenen Produktes wurde analysiert und der obiger Tabelle entsprechende Prozentgehalt an Rhodium gefunden.

0,1124 g Subst. 0,1018 g Rh.

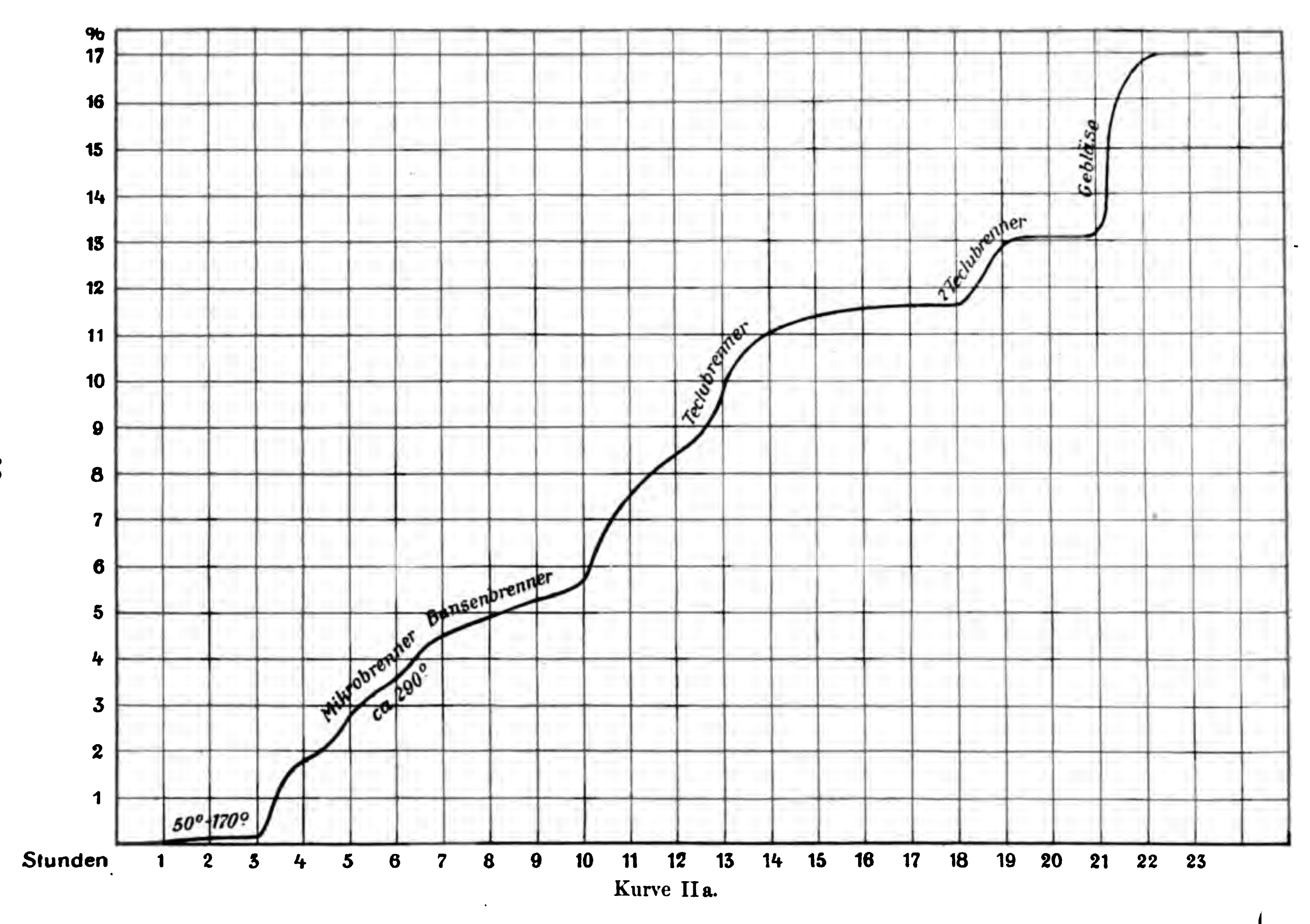
Ber. Rh = 89,68 %. Gef.: Rh = 90,57 %.

Bei Versuch II wurden nun die Bedingungen insofern geändert, als der die abgewogene Menge Rhodium enthaltende Porzellantiegel zunächst im Trockenschranke von 50° C. ab viertelstundenweise um je 10° höher erhitzt wurde, wobei nach $^1/_4$ stündigem Erkaltenlassen im Exsikkator jedesmal eine Wägung vorgenommen wurde. Hierbei zeigte sich, daß, abgesehen von einer ganz minimalen Gewichtszunahme bei 100° C., das Gewicht bis 170° C. konstant blieb. Höher konnte die Temperatur im Trockenschranke nicht mehr gebracht werden; daher wurde der Tiegel, nachdem er zum Schutze vor den reduzierenden Flammengasen in einen größeren gestellt worden war, nunmehr über der freien Flamme eines Mikrobrenner in viertelstündigen Zwischenräumen mit jedesmaliger Wägung nach dem Erkalten bis zu konstantem Gewicht erhitzt. Dem Mikrobrenner folgte ein gewöhnlicher Bunsenbrenner, der bereits eine Temperatur von über 360° C. erreichte, während beim Mikrobrenner noch eine Temperatur von ca. 290° C. im Innern des Tiegel nachgewiesen werden konnte. Der Bunsenbrenner wurde alsdann durch einen Teklubrenner, ja später durch zwei solcher Brenner abgelöst, um zum Schlusse, als auch hier konstantes Gewicht erreicht war, durch das Gebläse ersetzt zu werden. Die Zeit, während welcher das Rhodium vor jedesmaliger Wägung an der Luft geglüht wurde, war inzwischen von einer Viertelstunde auf eine halbe Stunde beim Bunsenbrenner, auf eine ganze Stunde beim Teklubrenner erhöht worden, während beim Erhitzen vor dem Gebläse je 10 Minuten für genügend befunden worden waren. Die Zeit des Erkaltenlassens im Exsikkator wurde dagegen mit einer halben Stunde stets beibehalten.

Kurve IIa veranschaulicht uns denn auch sehr deutlich die Oxydation des Rhodiums an der Luft und zeigt insbesondere sehr schön durch jedesmaliges, stärkeres Anwachsen den Beginn des Erhitzens mit einer neuen, stärkeren Wärmequelle.

Figur IIb zeigt nur die abgekürzte Kurve IIa, um den zuletzt besprochenen Umstand noch deutlicher hervortreten zu lassen.

Die zahlenmäßigen Belege für den Versuch II sind die folgenden:


%
17 16 15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1
50°-170°
Mikrobrenner
ca. 290°
Bunsenbrenner
Teclubrenner
2 Teclubrenner
Gebläse
Stunden
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23

Kurve IIa.

Angewandtes Rhodium: 0,6518 g.

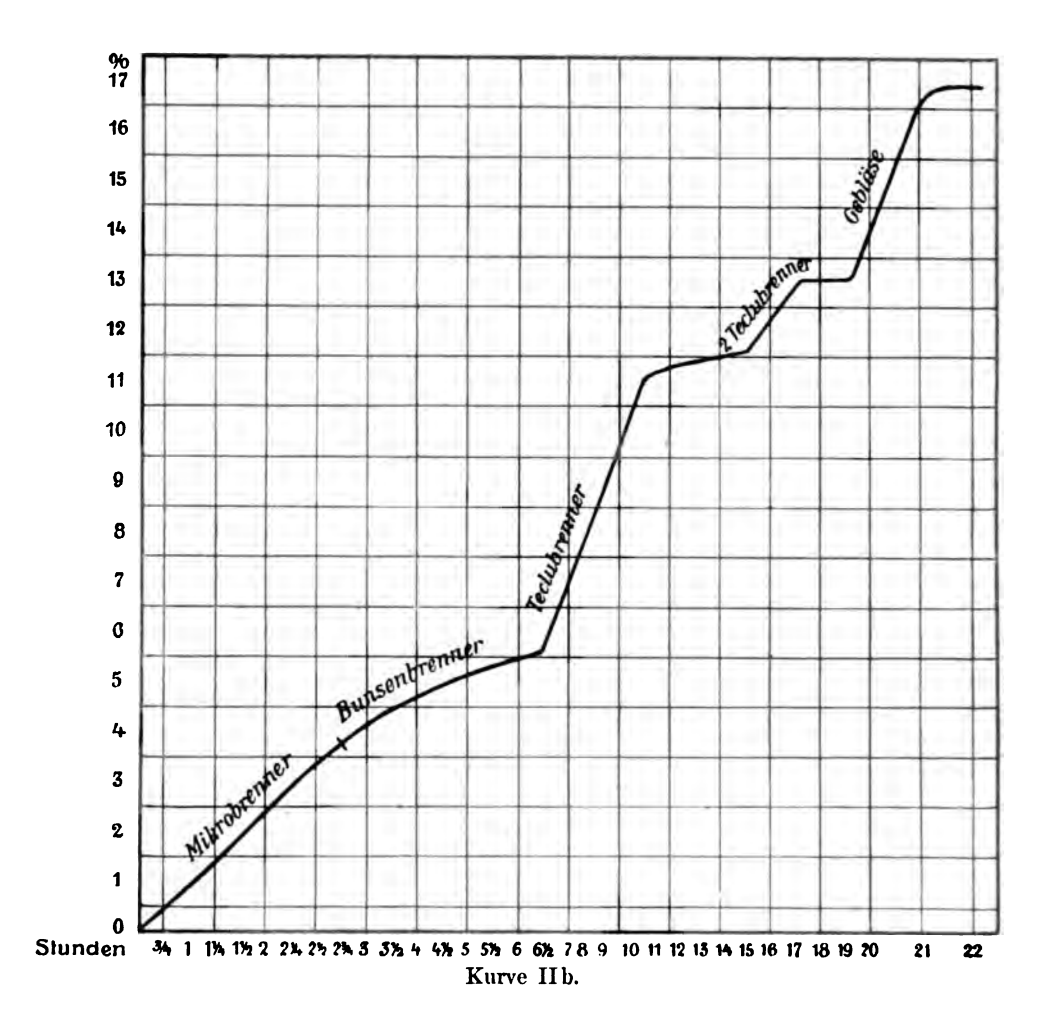
Zeit	Temperatur,	Gewichtszunahme	$^0/_0$ O	Zeit	Temperatur	Gewichtszunahme	$^0/_0$ O
$^1/_4$ h	50°	—	—	$^1/_2$ h	über 360°	0,0327	5,01
"	60°	—	—	"	" 360°	0,0333	5,11
"	70°	—	—	"	" 360°	0,0348	5,34
"	80°	—	—	"	" 360°	0,0348	5,34
"	90°	—	—	"		0,0364	5,58
"	100°	0,0010	0,15	1 h	Mit kleinem Teklubrenner erhitzt.	0,0501	7,68
"	100°	0,0010	0,15	"		0,0548	8,40
"	110°	0,0010	0,15	"		0,0660	10,13
"	120°	0,0010	0,15	"		0,0668	10,25
"	130°	0,0010	0,15	"		0,0725	11,12
"	140°	0,0010	0,15	"		0,0742	11,39
"	150°	0,0010	0,15	"		0,0747	11,46
"	160°	0,0010	0,15	"		0,0758	11,63
"	170°	0,0010	0,15	"		0,0758	11,63
"	ca. 290°	0,0100	1,53	1 h	Mit 2 kleinen Teklubrennern erhitzt.	0,0854	13,07
"	" 290°	0,0117	1,79	"		0,0854	13,07
"	" 290°	0,0134	2,05	"		0,0854	13,07
"	" 290°	0,0145	2,22	10'		0,0933	14,32
"	" 290°	0,0166	2,54	"	Vor dem Gebläse erhitzt.	0,0984	15,10
"	" 290°	0,0188	2,88	"		0,1048	16,08
"	" 290°	0,0210	3,22	"		0,1064	16,32
"	" 290°	0,0221	3,39	"		0,1085	16,65
"	" 290°	0,0232	3,56	"		0,1093	16,76
"	" 290°	0,0232	3,56	"		0,1100	16,87
$^1/_2$ h	über 360°	0,0282	4,32	"		0,1104	16,94
"	" 360°	0,0290	4,45	"		0,1104	16,94
"	" 360°	0,0304	4,66	"		0,1104	16,94

Das Endprodukt wurde der Analyse unterworfen:

0,2300 g Subst.; 0,1918 g Rh.

Ber.: 83,06 $^0/_0$ Rh. Gef.: 83,39 $^0/_0$ Rh.

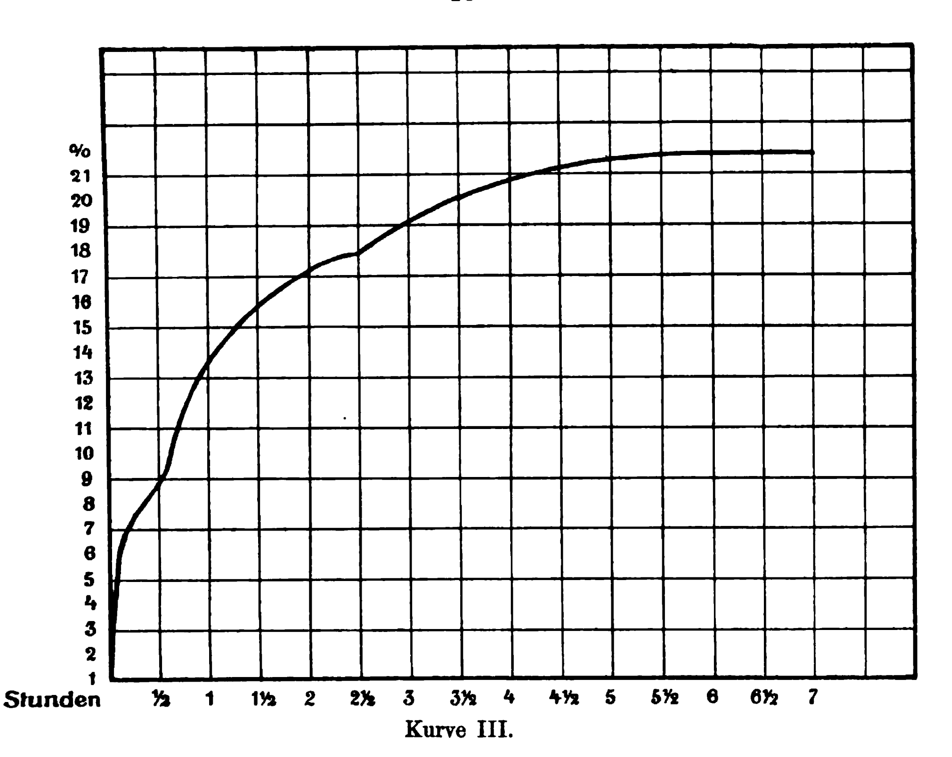
Um nun ein Bild zu erhalten, wie viel Sauerstoff Rhodium in einer Sauerstoffatmosphäre unter Erhitzen aufnehmen kann, änderten wir die Versuchsbedingungen derart um, daß wir chemisch reines Rhodium in ein Porzellanschiffchen einwogen, letzteres in eine schwer schmelzbare Glasröhre brachten und durch diese einen scharf getrockneten Sauerstoffstrom schickten. Die weitere Behandlung erfolgte analog Versuch II. Mit der kleinen Flamme eines Teklubrenners, der mit einem Schwalbenschwanzaufsatze von der Größe des Schiffchens versehen war, wurde das in der



Kurve IIb.

Glasröhre befindliche Schiffchen viertelstundenweise erhitzt und nach halbstündigem Erkalten im Exsikkator gewogen. Die kleine Flamme des Teklubrenners wurde später durch die große rauschende Flamme desselben ersetzt. Hierdurch brachten wir es soweit, daß der Prozentgehalt des Endproduktes die Höhe von 21,66 erreichte.

Kurve III zeigt wiederum das stete Ansteigen des Prozentgehaltes an Sauerstoff. Angewandte Menge Rh = 0,5715 g.



Kurve III.

Zeit	Temperatur	Gewichtszunahme	% O	Zeit	Temperatur	Gewichtszunahme	% O
¼ h	Kleine Flammen des Teklubrenners	0,0415	7,26	¼ h	Grosse rauschende Flamme des Teklubrenners.	0,1172	20,51
"		0,0508	8,89	"		0,1184	20,71
"		0,0670	11,72	"		0,1192	20,86
"		0,0785	13,74	"		0,1206	21,10
"		0,0841	14,72	"		0,1212	21,21
"		0,0893	15,63	"		0,1219	21,33
"		0,0945	16,54	"		0,1224	21,42
"		0,0985	17,24	"		0,1226	21,45
"		0,1008	17,64	"		0,1232	21,56
"		0,1008	17,64	"		0,1235	21,61
"	Grosse rauschende Flamme des Teklubrenners.	0,1071	18,74	"		0,1238	21,66
"		0,1108	19,17	"		0,1238	21,66
"		0,1136	19,87	"		0,1238	21,66
"		0,1148	20,09	"		0,1238	21,66

Analyse des Endproduktes:

0,2121 g Subst. 0,1666 g Rh.

Ber.: 78,34 % Rh. Gef.: 78,50 % Rh.

Zur Darstellung des Rhodiumdioxydhydrates, das in der Besprechung nun folgen soll, schlugen wir den folgenden Weg ein:

In Wasser lösliches Rhodiumchlorid, das durch Auflösen von sorgfältigst ausgewaschenen Rhodiumsesquioxydhydrat in Salzsäure erhalten worden war, wurde mit starker Kalilauge im Überschuß versetzt, so daß der sich bildende gelbe Niederschlag von Rhodiumhydroxyd sofort wieder gelöst wurde. In die so entstandene klare, gelbrote Flüssigkeit wurde nun Chlor unter den verschiedensten Versuchsbedingungen eingeleitet. Bei gewöhnlicher Temperatur fiel nach einiger Zeit ein schwarzbrauner Niederschlag aus, der sich bei längerem Einleiten von Chlor unter Abscheidung von Chlorkalium, bei gleichzeitig starker Erwärmung der ganzen Flüssigkeitsmenge und rapider Sauerstoffentwickelung, allmählich in einen grünen, kristallinischen Körper umwandelte. Die Sauerstoffentwickelung war derartig heftig, daß Sauerstoff in dem Kolben leicht durch Entzünden eines glimmenden Spahn nachgewiesen werden konnte. Die Entwickelung dauerte so lange fort als Chlor eingeleitet wurde. Schließlich resultierte neben dem mit Chlorkalium gemischtem, grünem Rhodiumdioxydhydrat eine klare, farblose Flüssigkeit.

Wurde dagegen das Chlor in der Wärme in obige Lösung eingeleitet, so fiel der zuerst erwähnte schwarzbraune Niederschlag momentan aus und verwandelte sich unter den gleichen Erscheinungen, wie oben, in das gewünschte Rhodiumdioxydhydrat. Die Farbe, der über dem letztgenannten Körper stehenden Flüssigkeit, war diesmal eine schwach grüne, nicht wie oben, farblos, und verwandelte sich nach längerem Stehen in eine prachtvolle, tiefblaue, um jedoch nach einigen Tagen wieder vollständig farblos zu werden. Jene tiefblaue Färbung soll nach Claus „rhodiumsaures Kali" enthalten, allein es gelang uns nicht dasselbe zu isolieren.

Zum Schlusse wurde Chlor in der Kälte eingeleitet und die Beobachtung gemacht, daß der zuerst entstehende schwarzbraune Niederschlag erst nach geraumer Zeit ausfiel, die Sauerstoffentwickelung, wenn auch unverkennbar, doch sehr langsam war und trotz stundenlangem Einleiten von Chlor nur eine sehr geringe Ausbeute von grünem Rhodiumdioxydhydrat neben vielem Chlorkalium erzielt wurde, während die überstehende Lösung eine blaugrüne Färbung behielt, die sich nach einigen Tagen in jenes auch beim 2. Versuche erhaltene prachtvolle tiefe Blau verwandelte, um bald darauf zu verschwinden.

Das so unter den verschiedensten Bedingungen gewonnene grüne Rhodiumdioxydhydrat wurde von der überstehenden Lösung getrennt, bis zum Verschwinden der Phenolphtalein- und Chlorreaktion mit reinem Wasser ausgewaschen, an der Luft getrocknet und das Rhodium quantitativ bestimmt.

0,1122 g Subst., 0,0695 g Rh; 0,1040 g Subst, 0,0627 g Rh; 0,1047 g Subst., 0,0625 g Rh.

$Rh_2O_3 \cdot RhO_2 + 6H_2O$ Ber.: 60,26 % Rh. Gef.: 61,94 % Rh; 60,29 % Rh. 59,70 % Rh.

Die Tatsache ferner, daß das Rhodiumdioxydhydrat mit Salzsäure, wie ein Peroxyd, Chlor entwickelt, wurde dazu benützt, mit der Substanz einige Analysen zur Bestimmung des Gehaltes an aktivem Sauerstoff auszuführen. Unter Zuhilfenahme des Bunsenschen Apparates war der Gang der Analysen derart, daß das aus der Salzsäure durch $Rh_2O_3 \cdot RhO_2 + 6H_2O$ entwickelte Chlor in Jodkaliumlösung eingeleitet und die hierbei ausgeschiedene äquivalente Menge Jod mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert wurde.

0,2634 g Subst. 8,2 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

0,2582 g Subst. 8,65 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

0,0922 g Subst. 2,8 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$.

Berechnet: 4,67 %; Gef.: 4,9 %; 5,3 %; 4,8 %.

Um die Einwirkung des Hydrazins auf Rhodiumsalzlösungen zu studieren, wurde eine solche Lösung mit Hydrazin und alsdann mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Der sich intermediär bildende gelbe Niederschlag wurde durch Hydrazin sofort reduziert und als schwarze amorphe Flocken, die sich beim Erwärmen leicht zusammenballen, das Rhodium gefällt. Auch die umgekehrte Anordnung des Versuches, zuerst Natronlauge und dann Hydrazin, zeigte das nämliche Resultat bei Überschuß der ersteren. Der so erhaltene Niederschlag wurde auf das sorgfältigste mit reinem Wasser gewaschen, erwies sich jedoch bei der Analyse nicht als reines Rhodium, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach als ein Gemenge verschiedener Oxyde.

Das gleiche Resultat ergab sich bei der Reduktion von Rhodiumsalzlösungen mit ameisensaurem Natrium. Der ebenfalls in schwarzen Flocken ausgefallene Niederschlag konnte, nachdem er vollständig lufttrocken war, bereits beim Erhitzen im Kohlensäurestrom unter Gewichtsverlust zu reinem Rhodium umgewandelt werden.

Reihe I der folgenden Werte sind die Analysen durch Hydrazin gefällten Produkte, Reihe II dagegen des durch ameisensaures Natrium gefällten Rhodiummohrs:

I. 0,1667 g Subst. 0,1551 g Rh; 0,4234 g Subst. 0,3946 g Rh.
Gef.: 93,04 % Rh. 93,20 % Rh.
0,1016 g Subst. 0,0948 g Rh Gef. 93,31 % Rh.

II. 0,1005 g Subst. 0,0926 g Rh. Gef.: 92,14 % Rh.
0,1035 g Subst. 0,0941 g Rh. Gef.: 90,92 % Rh.

Nur im CO_2strome erhitzt, im H-Strome konstant.
0,0507 g Subst. 0,0499 g Rh. Gef.: 98,42 % Rh.
0,0885 g Subst. 0,0855 g Rh. Gef.: 96,61 % Rh.
0,1013 g Subst. 0,0979 g Rh. Gef.: 96,64 % Rh.
0,0861 g Subst. 0,0848 g Rh. Gef.: 98,49 % Rh.

II. Chloride des Rhodiums und Chlorosalze.

Theoretischer Teil.

Von den bisher bekannten Chloriden des Rhodiums erregte zunächst das von Claus[1]) durch Glühen von fein verteiltem Rhodium im Chlorstrome erhaltene $RhCl_3$ unsere Aufmerksamkeit. Dasselbe konnten wir in den beiden bisher bekannten Modifikationen darstellen. Das wasserfreie, gegen Säuren beständige Rhodiumchlorid erhielten wir auf oben angegebene Weise, während das wasserhaltige, in Wasser und Säuren leicht lösliche Salz durch Auflösen von alkalifreiem Rhodiumhydroxyd in Salzsäure erhalten wurde. Im ersteren Falle war es von Interesse, die Aufnahme von Chlor durch Rhodium genauer zu verfolgen; wir erreichten dies dadurch, daß wir, wie bei der Aufnahme von Sauerstoff durch Rhodium, die Gewichtszunahme an Chlor beim Erhitzen von chemisch reinem, fein verteiltem Rhodium im Chlorstrome in gleichmäßigen Intervallen feststellten.

Auf diese Weise gelangten wir tatsächlich zu dem von Claus beschriebenen Produkte, das sich bei endgültiger Gewichtskonstanz als rosenrotes Pulver dem Blicke zeigte. Die Analyse des Endproduktes entsprach der Formel $RhCl_3$. Diese Beobachtung war von um so größerem Interesse als A. Gutbier und C. Trenkner beim Erhitzen von Ruthenium im Chlorstrome die Beobachtung gemacht hatten, daß eine chemische Verbindung von der Formel $RuCl_2$ nicht erhalten werden kann, vielmehr, wenn überhaupt die Bildung von Rutheniumchlorür erfolgt, ein umkehrbarer Prozeß

$$Ru + Cl_2 \rightleftarrows RuCl_2$$

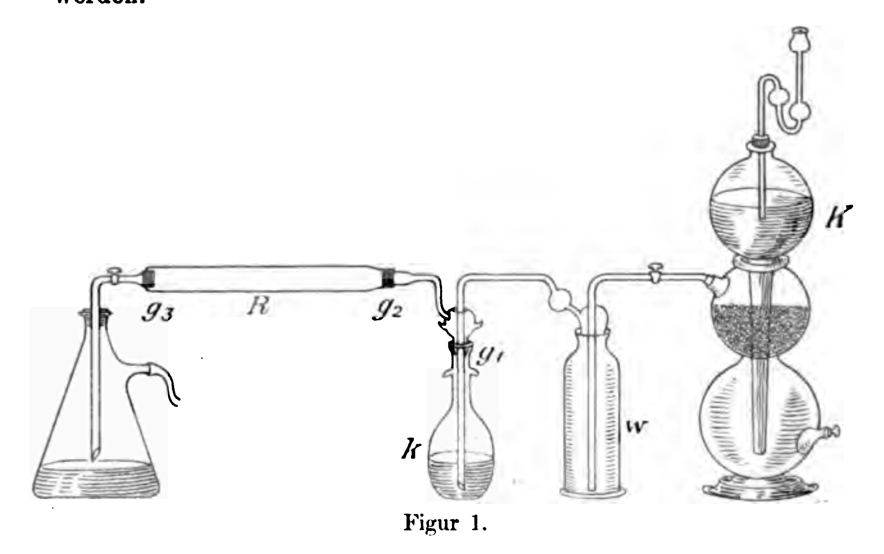
stattfindet. Im Gegensatze hierzu konnte beim Rhodium in zwei übereinstimmenden Versuchen durch die Analyse des Endproduktes festgestellt werden, daß die wohldefinierte Verbindung $RhCl_3$ durch Erhitzen von Rhodium im Chlorstrome erhalten werden kann.

Anschließend an die Untersuchungen über vorstehende Chloride beschäftigten wir uns mit dem Studium der Chlorosalze und konnten außer der Bestätigung der schon bekannten Salze des Kaliums, Natriums und Ammoniums neu die Darstellung der Salze des Rubidiums und Cäsiums hinzufügen. Während die Lösungen sämtlicher bisher bekannter Salze des Rhodiumchlorids, wie die Salze selbst, prachtvolle rote Färbung zeigten, erhielten wir die Salze des Rubidiums und Cäsiums zu unserem größten Erstaunen als prächtig rosa gefärbte, in Wasser schwer lösliche Körper, deren Lösungen gleich wohl die sonst bekannte rote Farbe der Rhodiumsalzlösungen zeigten. Auch die Darstellungsweise wich von der bisherigen dadurch ab, daß wir die beiden Salze nicht durch Mischen der Alkalichloride mit Rhodium unter Überleiten von Chlor erhielten, sondern durch Fällung von Natriumhexachlororhodiat mit Rubidium- bezw. Cäsiumchlorid darstellen mußten. Bei der Darstellung des löslichen Rhodiumchlorids trat der Gedanke nahe, die Salze nicht wie bisher durch Mischen des Alkalichlorids mit fein gepulvertem Rhodium unter Erhitzen im Chlorstrom darzustellen, sondern einfach die beiden Komponenten, Rhodiumchlorid und Alkalichlorid, in wässeriger Lösung zusammenzukuppeln. Einige Vorversuche dieser Art im Reagensglase mißlangen zwar, als wir jedoch von molekularen Mengen

beider Körper ausgingen, zeigte es sich, daß diese neue Darstellungsweise der Chloride von Erfolg begleitet war. So war es uns denn geglückt, beim Studium der Chloride außer dem Nachweis des Bestehens der unlöslichen Modifikation des Rhodiumchlorids und der obengenannten Chlorosalze zwei neue Salze aufzufinden und eine neue Darstellungsweise der ganzen Reihe anzugeben. Die Erfahrungen, die wir bei den einzelnen Versuchen machten, mögen im folgenden experimentellen Teil Erwähnung finden.

Experimenteller Teil.

Da wir zur Darstellung des unlöslichen Rhodiumchlorids den gleichen Apparat benutzten, den wir stets zum Aufschließen des Rhodiums durch Mengen mit Natriumchlorid und Überleiten von Chlor unter starkem Erhitzen wie auch zur Darstellung der Salze nötig hatten, so mag an dieser Stelle die Beschreibung des nebenstehend abgebildeten Apparates (Fig. 1) Platz finden und in späteren Stellen der Arbeit hieher verwiesen werden.



Figur 1.

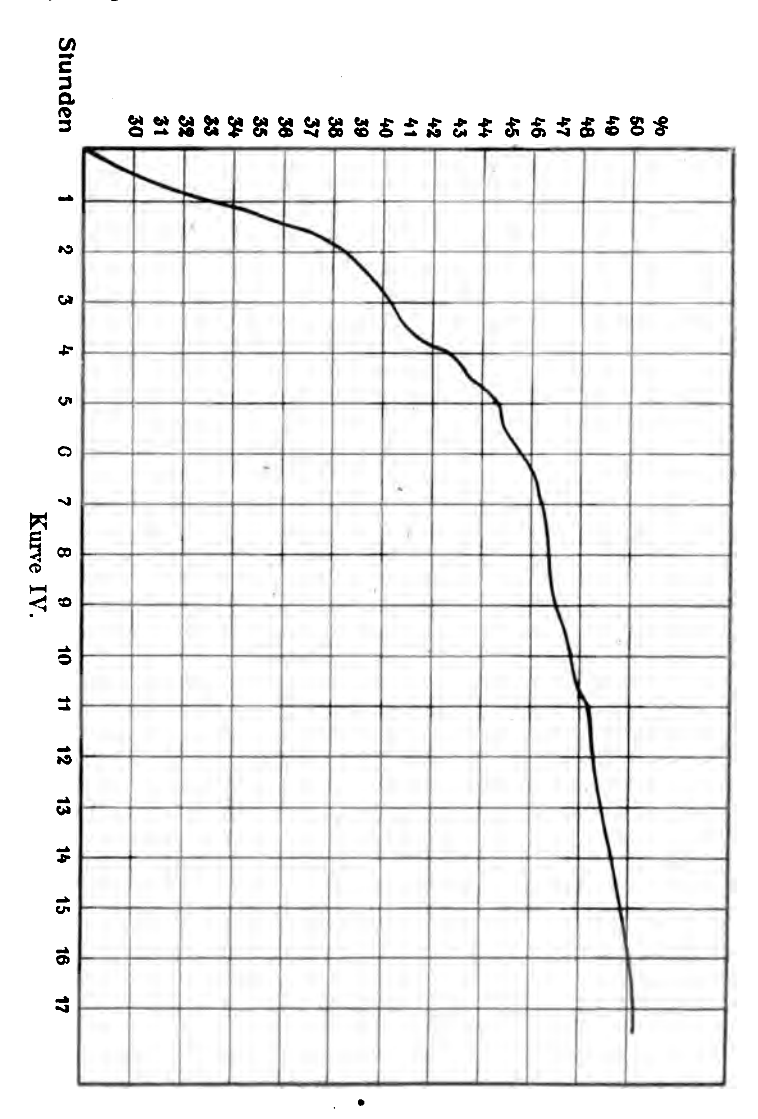
Im Kippschen Apparate K wurde Chlor aus Chlorkalk und Salzsäure entwickelt und durch eine Waschflasche, die mit konzentrierter Schwefelsäure beschickt war, geleitet. Weiter-

hin passierte das Gas das Kölbchen k, das durch einen vorzüglich schließenden Glasschliff g_1 mit dem Apparate verbunden war. In demselben befand sich, falls Chlor durchgeleitet wurde, nochmals konzentrierte Schwefelsäure; sollte dagegen in einer Atmosphäre von gasförmigem Brom gearbeitet werden, so wurde das Kölbchen mit Brom beschickt, das von der in diesem Falle aus Marmor und Salzsäure im Kippschen Apparate entwickelten Kohlensäure, die durch die in der Waschflasche w befindliche konzentrierte Schwefelsäure getrocknet wurde, in gasförmigem Zustande mitgerissen wurde. An das Kölbchen k schloß sich schließlich ein schwer schmelzbares Rohr an, das an seinen beiden Enden ebenfalls mit Glasschliff g_2 und g_3 versehen war und auf diese Weise luftdicht mit dem Apparate verbunden werden konnte. Das Rohr endete schließlich in einer Waschflasche, deren seitliche Öffnung durch einen Gummischlauch mit dem Freien in Verbindung gebracht werden konnte, um die Verbreitung des unangenehmen Geruchs der Halogene im Arbeitsraume möglichst zu vermeiden. Durch die Röhre R, in der sich das Schiffchen mit der Substanz befand, konnte nun nach Belieben Chlor oder Brom geleitet werden und auf diese Weise die im Schiffchen befindliche Substanz im Chlor- oder Bromstrome auf das heftigste erhitzt werden.

Zur Darstellung des in Wasser unlöslichen Chlorids wurde nun derart vorgegangen, daß die Röhre R, in der sich das Schiffchen mit der abgewogenen Menge chemisch reinem Rhodium befand, in einem Sandbade von 50° ab unter Überleiten von Chlor erhitzt wurde. Die Dauer des Versuches wurde auf eine Stunde festgesetzt und dann das in der Röhre befindliche Chlor durch getrocknete Kohlensäure vertrieben, das Schiffchen mit der Substanz aus der Röhre genommen, im Exsikkator erkalten gelassen und nach einer halben Stunde zur Wägung gebracht. Diese Operation wurde alsdann bei einer um 10° C. erhöhten Temperatur wiederholt. Ein Versuch reihte sich an den anderen, doch konnte keine Gewichtzunahme am Schiffchen d. h. keine Chloraufnahme durch Rhodium konstatiert werden bis zu einer Temperaturhöhe von 240—250°. Auf eine höhere Temperatur konnte das Sandbad nicht mehr gebracht werden; das Schiffchen wurde in der Röhre nunmehr über der freien Flamme eines mit Schwalbenschwanzaufsatze versehenen Teklubrenners erhitzt. Bei

der erhöhten Temperatur fand schon nach dem ersten Versuch eine Aufnahme von Chlor durch Rhodium statt und wurde die Operation nun halbstündig in gleicher Weise, wie oben beschrieben, fortgesetzt, bis dreimal aufeinanderfolgend konstantes Gewicht erreicht war.

Kurve IV zeigt, in gleicher Weise wie beim Oxyd, die stetig steigende Aufnahme von Chlor durch Rhodium in deutlichem



Kurve IV.

Bilde, während die folgenden Zahlenwerte dasselbe erkennen lassen.

Angewandte Menge: 0,1753 g. Rh.

Zeit	Gewichtszunahme	% Cl.	Zeit	Gewichtszunahme	% Cl.	Zeit	Gewichtszunahme	% Cl.
1/2 h	0,0740	29,69	1/2 h	0,1502	46,14	1/2 h	0,1663	48,68
„	0,0859	32,89	„	0,1512	46,31	„	0,1678	48,91
„	0,0990	36,09	„	0,1522	46,47	„	0,1691	49,10
„	0,1104	38,64	„	0,1530	46,60	„	0,1704	49,29
„	0,1148	39,57	„	0,1540	46,77	„	0,1719	49,51
„	0,1178	40,19	„	0,1556	47,02	„	0,1733	49,71
„	0,1217	40,98	„	0,1575	47,33	„	0,1744	49,87
„	0,1302	42,62	„	0,1601	47,73	„	0,1755	50,03
„	0,1351	43,53	„	0,1614	47,94	„	0,1760	50,10
„	0,1412	44,61	„	0,1632	48,21	„	0,1760	50,10
„	0,1432	44,96	„	0,1637	48,29	„	0,1760	50,10
„	0,1481	45,79	„	0,1649	48,46	„		

Die Analyse des Endproduktes ergab:

0,0852 g Sbst. 0,0423 g Rh; 0,1729 g AgCl.

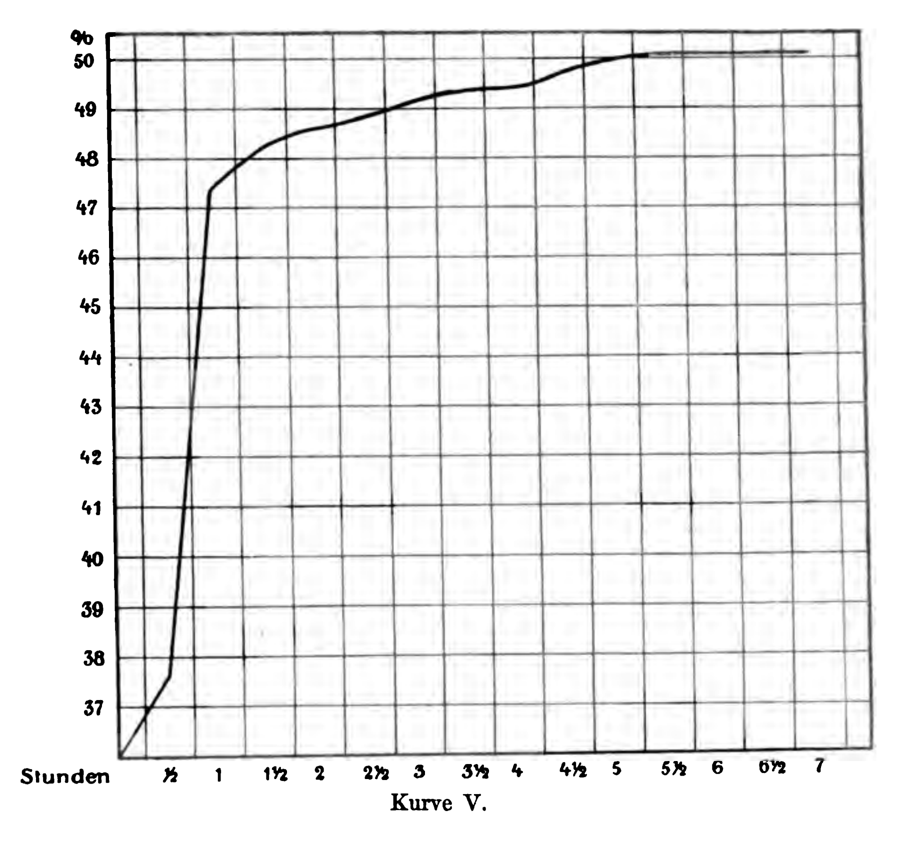
$RhCl_3$ ber.: 49,2% Rh 50,8% Cl; nach Tabelle: 49,9% Rh 50,1% Cl.

Gef.: 49,65% Rh; 50,18% Cl.

Wir ließen diesem Versuche einen zweiten folgen und konnten dasselbe Resultat verzeichnen. Da im Sandbade wieder keine Aufnahme von Chlor durch Rhodium erreicht werden konnte, wurde das in der Röhre befindliche Schiffchen über der freien Flamme des Teklubrenners erhitzt. Bei diesem Versuche konnte eine raschere Aufnahme des Chlors vom Rhodium konstatiert werden. Dies gab sich einerseits an der kürzeren Dauer des Versuchs, andererseits auch an den rasch höher wachsenden Prozentzahlen zu erkennen. Kurve V wie die folgenden Zahlen werte legen auch hiervon Zeugnis ab.

Angewandte Menge: 0,5096 g Rhodium.

Zeit	Gewichtszunahme	% Cl.	Zeit	Gewichtszunahme	% Cl.	Zeit	Gewichtszunahme	% Cl.
1/2 h	0,3076	37,64	1/2 h	0,4916	49,11	1/2 h	0,5099	50,02
„	0,4544	47,14	„	0,4956	49,30	„	0,5099	50,02
„	0,4760	48,29	„	0,4978	49,42	„	0,5099	50,02
„	0,4825	48,64	„	0,5045	49,75	„	0,5099	50,02
„	0,4874	48,89	„	0,5090	49,97			



Kurve V.

Das Produkt, analysiert, zeigte folgende Werte:
0,1078 g Sbst. 0,0535 g Rh 0,2196 g AgCl.

$RhCl_3$ ber.: 49,2 °/₀ Rh 50,8 °/₀ Cl; nach Tabelle 49,98 °/₀ Rh; 50,02 °/₀ Cl.

Gef.: 49,63 °/₀ Rh; 50,37 °/₀ Cl.

Chlorosalze des Rhodiums.

I. Darstellungsweise.

1. $[RhCl_5]K_2 + H_2O$

entsteht durch Erhitzen eines Gemenges von chemisch reinem Rhodium und fein pulverisiertem Chlorkalium unter Überleiten von Chlor in dem eingangs beschriebenen Apparat (Fig. 1). Nach einiger Zeit beginnt die Masse dunkler zu werden, bis sie schließlich zu einer dunklen, schweren Flüssigkeit zusammen-

schmilzt. Beim Erkalten wurde die Masse dunkelrot und zeigte, im Achatmörser zerrieben und fein pulverisiert, eine prächtige, hellrote Farbe. Ein Überschuß von Chlorkalium sowie starke Hitze sind Faktoren, die den Vorgang beschleunigen. Ist nach der ersten halben Stunde das Gemenge noch nicht wasserlöslich, was zumeist der Fall ist, so ist es von Vorteil, dasselbe aus dem Schiffchen zu nehmen, im Achatmörser fein zu zerreiben, allenfalls nochmals Chlorkalium zuzugeben und die oben geschilderte Prozedur des Überleitens von Chlor unter starkem Erhitzen zu wiederholen. Dies Verfahren wird nun so lange fortgesetzt, bis bei dem Auflösungsprozesse im Wasser nur geringe Spuren ungelöst zurückbleiben. Die durch Filtration von ungelöstem Rhodium befreite dunkelrote Lösung wird auf dem Wasserbade bis fast zur Trockene eingeengt und der entstehende Körper mehrere Male aus reinem Wasser und einigen Tropfen Salzsäure umkristallisiert. Der Körper wurde in stark glänzenden, dunkelroten Blättchen erhalten.

1. 0,3735 g Sbst. 0,0976 g Rh 0,6832 g AgCl.
2. 0,1257 g Sbst. 0,0285 g Rh (Best. mittels Ameisensäure).
3. 0,2288 g Sbst. 0,0595 g Rh 0,4137 g AgCl.
4. 0,2358 g Sbst. 0,0634 g Rh 0,4445 g AgCl.

Ber.: 27,35 % Rh; 47,07 % Cl; Gef.: 1. 26,13 % Rh; 45,23 % Cl; 2. 22,67 % Rh; 3. 26,01 % Rh; 44,71 % Cl; 4. 26,89 % Rh; 46,61 % Cl.

Der Körper wurde von neuem auf die gleiche Art, wie oben beschrieben, dargestellt und hiebei die Beobachtung gemacht, daß erst nach mehrmaliger Umkristallisation ein einheitliches Produkt erzielt wurde. Ich hatte aus den Mutterlaugen drei Produkte erhalten, die alle erst nach nochmaliger Umkristallisation die nötige Reinheit zeigten.

I. Produkt:

1. 0,1558 g Sbst. 0,0424 g Rh 0,2613 g AgCl. Gef.: 27,28 % Rh; 41,47 % Cl.

2. 0,1023 g Sbst. 0,0279 g Rh 0,1902 g AgCl. Gef.: 27,27 % Rh; 45,97 % Cl.

3. 0,1191 g Sbst. 0,0315 g Rh 0,2189 g AgCl. Gef.: 26,65 % Rh; 45,45 % Cl.

Umkristallisiert.:

4. 0,1116 g Sbst. 0,0299 g Rh 0,2107 g AgCl. Gef.: 26,80 % Rh; 46,68 % Cl.

II. Produkt:

1. 0,1087 g Sbst. 0,0290 g Rh 0,2005 g AgCl. Gef.: 26,67 % Rh; 45,61 % Cl.

Umkristallisiert.:

2. 0,1083 g Sbst. 0,2065 g AgCl. Gef.: 47,21 % Cl.

3. 0,1055 g Sbst. 0,0285 g Rh 0,2000 g AgCl. Gef.: 27,02 % Rh; 46,88 % Cl.

III. Produkt:

1. 0,1057 g Sbst. 0,0288 Rh 0,1760 g Ag Cl. Gef.: 27,25 % Rh 41,17 % Cl.

2. 0,1035 g Sbst. 0,0279 g Rh 0,1915 g Ag Cl. Gef.: 26,96 % Rh 45,75 % Cl.

Umkristallisiert:

4. 0,0701 g Sbst. 0,0183 g Rh 0,1324 g Ag Cl. Gef.: 26,96 % Rh 46,70 % Cl. Ber.: 27,35 % Rh; 47,07 % Cl.

Eine Wasserbestimmung, die ausgeführt wurde, sprach der Formel:

$[RhCl_5]K_2 + H_2O$ das Wort:

0,1962 g Sbst. 0,0092 g Verlust H_2O. Gef.: 4,69 % H_2O. Ber.: 4,78 % H_2O.

2. $[RhCl_6]Na_3 + 12H_2O$.

Die Darstellung erfolgte auf gleichem Wege wie bei 1. Beim Überleiten von Chlor über ein Gemenge von innig zerriebenem Rhodium und Chlornatrium unter gleichzeitigem, starkem Erhitzen schmilzt die Masse allmählich und erstarrt beim Erkalten zu einem Kuchen. Im Achatmörser zerrieben, erhielten wir ein rosa gefärbtes Pulver, das sich mit prachtvoll himbeerroter Farbe in Wasser löste. Die filtrierte Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft und aus möglichst wenig Wasser und einigen Tropfen HCl durch Alkohol gefällt. Das erhaltene Salz wurde alsdann lufttrocken analysiert. Hiebei ergaben sich Werte, die unbedingt einem Kristallwassergehalt von 12 H_2O das Wort sprechen. Diese Anzahl Moleküle H_2O hatte schon

Claus[1]) dem Salze zugesprochen, während Berzelius[2]) und Leidié[3]) nur 9 Moleküle Kristallwasser gefunden hatten. Wir müssen uns in diesem Falle an den von Claus gefundenen Wert halten.

1. 0,1071 g Sbst. 0,0180 g Rh 0,1680 g AgCl.
2. 0,0756 g Sbst. 0,0134 g Rh 0,1116 g AgCl.
3. 0,0510 g Sbst. 0,0084 g Rh 0,0741 g AgCl.

Ber.: 17,14% Rh; 35,39% Cl. Gef.: 1. 16,8% Rh 38,79% Cl 2. 17,72% Rh; 36,83% Cl 3. 16,47% Rh 35,93% Cl.

3. $[RhCl_6](NH_4)_3 + 1{,}5 H_2O$.

In eine Lösung von $[RhCl_5] K_2 + H_2O$ wurde gasförmige Salzsäure, die durch Eintropfen von konzentrierter Schwefelsäure in konzentrierte Chlorwasserstoffsäure dargestellt wurde, so lange eingeleitet, bis der größte Teil des Chlorkaliums ausgefällt war. Die Lösung wurde durch Glaswolle filtriert und nun mit einer konzentrierten Lösung von Ammoniumchlorid versetzt. Nach längerem Stehen fiel das Ammoniumhexachlororhodiat in dunkelroten Kristallen aus. Dasselbe wurde abfiltriert, mit reinem Wasser gewaschen und der Analyse unterworfen.

0,0955 g Sbst. 0,0242 g Rh 9,2080 g AgCl.
0,1163 g Sbst. 0,0277 g Rh 0,2526 g AgCl.

Ber.: 25,9% Rh; 53,62% Cl; Gef.: 25,37% Rh; 53,85% Cl; 23,82% Rh; 53,71% Cl.

4. $[RhCl_5] Cs_2 + H_2O$.

Die konzentrierte Lösung des Kaliumpentachlororhodiats wurde mit einer konzentrierten Lösung von Cäsiumchlorid versetzt. Das Caesiumpentachlororhodiat fiel als prächtig rosa gefärbter, schleimiger Niederschlag aus. Derselbe ließ sich ziemlich gut filtrieren und wurde mit kaltem Wasser gründlichst ausgewaschen, obwohl hiebei ein großer Teil des Niederschlags durch das Filter ging. Der Rest wurde an der Luft getrocknet und der Analyse unterworfen:

0,0938 g Sbst. 0,0172 g Rh; 0,1175 g AgCl.
0,0749 g Sbst. 0,0137 g Rh; 0,0936 g AgCl.

---

[1]) Fehling, Bd. 5, 1241.
[2]) Ann. Phys., Bd. 13, 437.
[3]) Fehling, Bd. 5, 1241.

0,0930 g Sbst. 0,0170 g Rh; 01167 g AgCl.

Ber.: 18,55°/₀ Rh; 31,43°/₀ Cl; Gef.: 18,34°/₀ Rh; 30,96°/₀ Cl 18,29°/₀ Rh; 30,91°/₀ Cl; 18,25°/₀ Rh; 31,02°/₀ Cl.

Kristallwassergehalt:

0,1168 g Sbst. 0,0037 g Verlust H_2O. Ber.: 3,19°/₀. Gef: 3,17°/₀ H_2O.

5. $[RhCl_5]Rb_2 + H_2O$

wurde analog dem Caesiumpentachlororhodiat erhalten. Der beim Versetzen des Kaliumpentachlororhodiats mit Rubidiumchlorid ausfallende krapprote Niederschlag des obigen Körpers ließ sich nur schwer filtrieren, da er stark durch das Filter ging. Trotzdem wurde derselbe mit H_2O gründlichst nachgewaschen, an der Luft getrocknet und der Analyse unterworfen.

0,0934 g Sbst. 0,0207 g Rh 0,1420 g AgCl.

0,0881 g Sbst. 0,0196 g Rh.

0,0913 g Sbst. 0,0200 g Rh 0,1403 g AgCl.

Ber.: 21,95°/₀ Rh; 37,71°/₀ Cl. Gef.: 22,16°/₀ Rh; 37,59°/₀ Cl; 22,24°/₀ Rh; 21,91°/₀ Rh 37,99°/₀ Cl.

Kristallwasserbestimmung:

0,1026 g Sbst. 0,0036 g Verlust H_2O. Ber.: 3,84°/₀ H_2O Gef.: 3,51°/₀.

II. Darstellungsweise.

Wie im theoretischen Teil schon erwähnt, konnten wir sämtliche Salze der eben geschilderten Reihe noch dadurch darstellen, daß wir die Lösungen der Komponenten, Rhodiumchlorid und Alkalichlorid, in molekularen Mengen zusammenbrachten. Die einzelnen Glieder dieser Reihe mögen, nun hier ihre Besprechung finden.

1. $[RhCl_5]K_2 + H_2O$.

2 g Rhodiumchlorid wurden genau abgewogen, in Wasser und einigen Tropfen Salzsäure gelöst, und mit der für 4 Moleküle berechneten Menge Kaliumchlorid zusammengebracht. Als nach längerem Stehen keine Ausscheidung erfolgte, wurde die Lösung auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Der so erhaltene Körper zeigte gleiche Farbe und gleiches Aussehen wie der nach I. dargestellte. Die Analyseresultate waren folgende:

0,1069 g Sbst. 0,0288 g Rh; 0,2051 g AgCl.

0,1149 g Sbst. 0,0315 g Rh' 0,2178 g AgCl.

Ber.: 27,35% Rh; 47,07% Cl. Gef.: 26,94% Rh; 47,44% Cl
27,42% Rh; 46,87% Cl.

2. $[RhCl_6]\, Na_3 + 12\, H_2O$.

2,00 g Rhodiumchlorid, in Wasser gelöst, wurden mit 1,12 g gelöstem Natriumchlorid gemengt, nach längerem Stehen auf dem Wasserbade bis fast zur Trockene eingeengt und aus der konzentrierten Lösung der Körper mit Alkohol gefällt. Farbe und Aussehen stimmten mit dem früheren überein.

0,1224 g Sbst. 0,0207 g Rh; 0,1749 g AgCl.

0,1408 g Sbst. 0,0244 g Rh; 0,2020 g AgCl.

Ber.: 17,14% Rh; 35,39% Cl. Gef.: 17,31% Rh 35,33% Cl
17,33% Rh; 35,41% Cl.

3. $[RhCl_5]\, (NH_4)_2 + H_2O$.

2,00 g Rhodiumchlorid wurden mit 1,02 g Ammoniumchlorid gemengt, längere Zeit sich selbst überlassen, auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt, der ausgeschiedene Körper abfiltriert, gewaschen und analysiert. Bei dieser Darstellungsweise erhielten wir jedoch nicht, wie unter I., $[RhCl_6]\, (NH_4)_3 + 1{,}5\, H_2O$ sondern ein ebenfalls schon bekanntes Ammoniumpentachlororhodiat von der Formel $[RhCl_5]\, (NH_4)_2 + H_2O$ [1]).

0,1531 g Sbst. 0,0463 g Rh; 0,3263 g AgCl.

0,1658 g Sbst. 0,0495 g Rh; 0,3521 g AgCl.

Ber.: 30,80% Rh; 53,01% Cl. Gef.: 30,24% Rh; 52,70% Cl
29,86% Rh; 52,51% Cl.

4. $[RhCl_5]\, Cs_2 + H_2O$.

Beim Zusammengießen der 2,00 g Rhodiumchlorid enthaltenden Lösung mit einer Lösung von 3,22 g Cäsiumchlorid, fiel sofort der prächtig rosa gefärbte Niederschlag des Cäsiumpentachlororhodiats aus. Derselbe ließ sich gut filtrieren, wurde mit kaltem, reinem Wasser gründlich gewaschen und der Analyse unterworfen.

0,1039 g Sbst. 0,0196 g Rh 0,1347 g AgCl.

0,1006 g Sbst. 0,0192 g Rh 0,1300 g AgCl.

Ber.: 18,55% Rh; 31,43% Cl. Gef.: 18,86% Rh; 32,06% Cl.
19,09% Rh; 31,95% Cl.

[1]) Fehling, Bd. 5, 1241.

5. $[RhCl_5]Rb_2 + H_2O$.

Der etwas dunkler rot gefärbte Körper fiel beim Mengen von 2,00 g Rhodiumchloridlösung mit 2,31 g Rubidiumchloridlösung sofort aus, wurde filtriert, gewaschen und analysiert:

0,1155 g Sbst. 0,0260 g Rh.

0,1123 g Sbst. 0,0260 g Rh; 0,1698 g AgCl.

Ber.: 21,95 % Rh; 37,71 % Cl. Gef.: 22,51 % Rh; 22,62 % Rh; 37,39 % Cl.

Es hat sich somit gezeigt, daß die auf diese Weise erhaltenen Körper der Reihe der Chlorosalze des Rhodiums durch größere Reinheit ausgezeichnet waren.

III. Bromide des Rhodiums und Bromosalze.

Theoretischer Teil.

Anschließend an unsere Versuche über die Verbindungen des Rhodium mit Chlor, studierten wir das Verhalten des Rhodium gegen Brom. Über die Verbindungen des Rhodiums mit Brom liegen bisher noch keine Mitteilungen vor. Wir stellten daher zunächst Beobachtungen in genau derselben Weise wie beim Chlorid an, indem wir die prozentuale Aufnahme von Brom durch Rhodium festlegten. Die im experimentellen Teile näher geschilderten Versuche führten zu dem interessanten Resultate, daß wir bei dem durch Überleiten von Bromdampf über chemisch reines Rhodium unter Erhitzen, dargestellten Produkte es mit den nämlichen Verhältnissen zu tun haben, die A. Gutbier und C. Trenkner[1]) beim Rutheniumchlorür bezw. bromür angetroffen haben, während wir bei dem auf gleiche Weise dargestelltem Rhodiumchlorid zu einer wohldefinierten Verbindung gelangt sind. Wir konnten in zwei Versuchen nachweisen, daß das Rhodium bis zu einem stets schwankenden Prozentgehalte Brom aufnimmt, dann wieder abgibt und erst nach langer Zeit, während welcher der Prozentgehalt an Brom stets schwankt, ein konstantes Gewicht erreicht wird. Diese Verhältnisse zwangen uns zu der Annahme, daß, wenn überhaupt die Bildung von Rhodiumbromid erfolgt, ein umkehrbarer Prozeß

[1]) Gutbier und Trenkner. Zeitschr. f. anorg. Chemie **45**, 166.

$$2Rh + 3Br_2 \rightleftarrows 2RhBr_3$$

stattfinden muß. Das Produkt erwies sich als ein in Säuren wie in Wasser vollständig unlöslicher Körper.

Bei der Darstellung des in Wasser löslichen Rhodiumbromids durch Auflösen von alkalifreiem Rhodiumhydroxyd in Bromwasserstoffsäure erhielten wir zwar einen Körper von schönem, kristallinischem Aussehen und prachtvoll schwarzroter Farbe, allein die Analysen dieser Verbindung gaben keine wünschenswert genauen Werte.

Weiterhin gelang es uns, sämtliche Bromosalze des Rhodiums neu darzustellen. Wie beim Chlorid konnten wir die Salze des Kaliums und Ammoniums durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Rhodium und Kaliumbromid, bezw. Fällung mit Ammoniumbromid darstellen und als prächtig schwarzrot gefärbte, kristallisierende Verbindungen erhalten, während zu unserem größten Erstaunen die Doppelsalze des Cäsiums und Rubidiums als grüne Niederschläge aus einer mit dem entsprechenden Alkalibromid versetzten Kaliumbromorhodiatlösung ausfielen. Das Natriumpentabromorhodiat konnten wir nur nach der zweiten Darstellungsweise durch Zusammenkuppelung molekularer Mengen beider Komponenten erhalten, da beim Überleiten von Brom unter starkem Erhitzen über ein Gemenge von feinverteiltem Rhodium und Natriumbromid kein wasserlösliches Gemenge erhalten werden konnte. Die Analysen der nach der zweiten Darstellungsweise erhaltenen Produkte ergaben leider keine so guten analytischen Resultate, allein dieselben sind doch angeführt, um zu zeigen, daß die Körper auch auf diese Weise, wenn auch nicht in analysenreinem Zustande erhalten werden konnten.

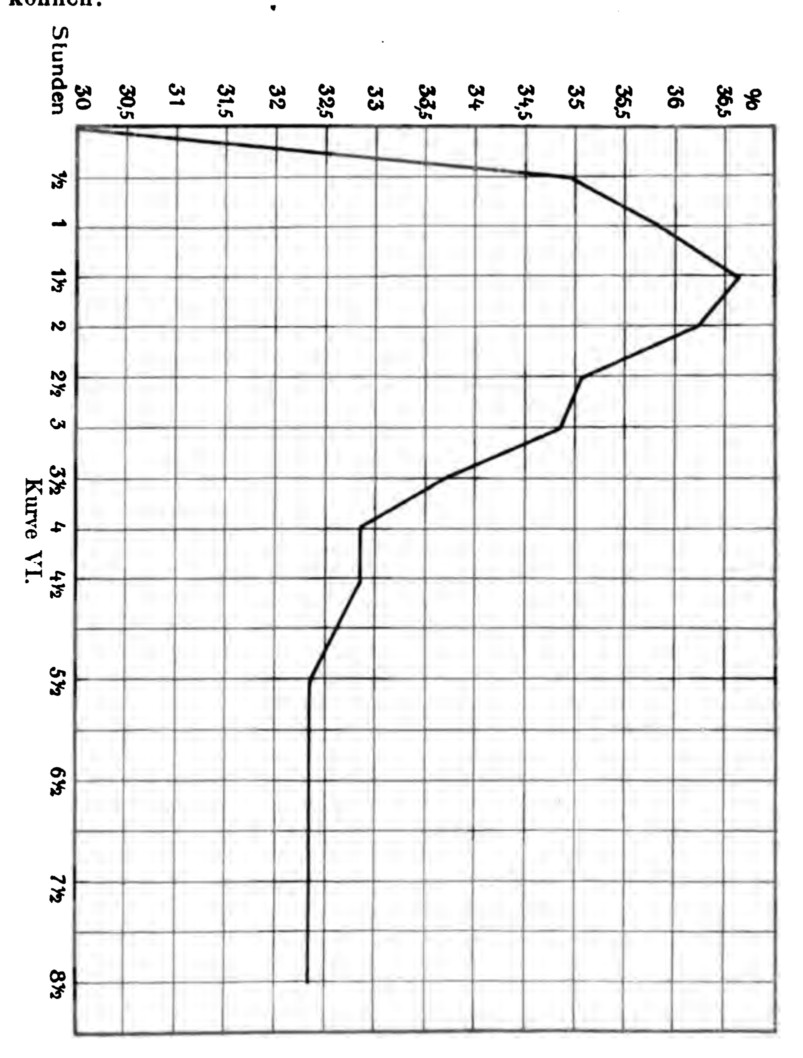
Experimenteller Teil.

Der Versuch, die prozentuale Aufnahme des Broms von Rhodium festzulegen, wurde vollständig analog den Versuchen beim Chlorid und Oxyd durchgeführt; ich will hier nur die kurze Beschreibung der beiden Versuche geben, im übrigen jedoch auf die dort gemachten Angaben verweisen.

Wie beim Chlor zeigte sich auch hier die Tatsache, daß in der Wärme des Sandbades, in welchem sich die Röhre

befand und das eine Temperatur von 250° C. erreichte, kein Brom von Rhodium aufgenommen wurde. Erst beim Erhitzen über freier Flamme wurde das Brom an Rhodium gebunden und bis zu einem gewissen Grade aufgenommen. Dann nahm der Bromgehalt wieder ab und konnte auch bei geringerer Temperatur nicht mehr zum Steigen gebracht werden.

Kurve VI veranschaulicht die geschilderten Verhältnisse, die auch aus den folgenden Zahlenwerten entnommen werden können:



Kurve VI.

Angewandte Menge Rhodium: 0,2220 g.

Zeit	Temperatur	Gewichts-zunahme	°/₀ Br	Zeit	Temperatur	Gewichts-zunahme	°/₀ Br
1/2 h	Großer Teklubrenner	0,3415	34,99	1/2 h	Grosser Teklubrenner	0,3408	34,86
„		0,3462	35,88	„		0,3334	33,72
„		0,3502	36,61	„		0,3308	32,89
„		0,3482	36,27	„	Kleiner Teklubrenner	0,3308	32,89
„		0,3420	35,09	1 h		0,3283	32,38
1 h	im Sandbad 200—250°	0,3283	32,38	1 h	im Sandbad 300—400°	0,3283	32,38
„	im Sandbad 250—300°	0,3283	32,38				

Die Analyse des Produktes ergab die zuletzt erhaltenen Zahlen der Versuchsreihe:

0,0907 g Sbst. 0,0611 g Rh 0,0686 g AgBr.

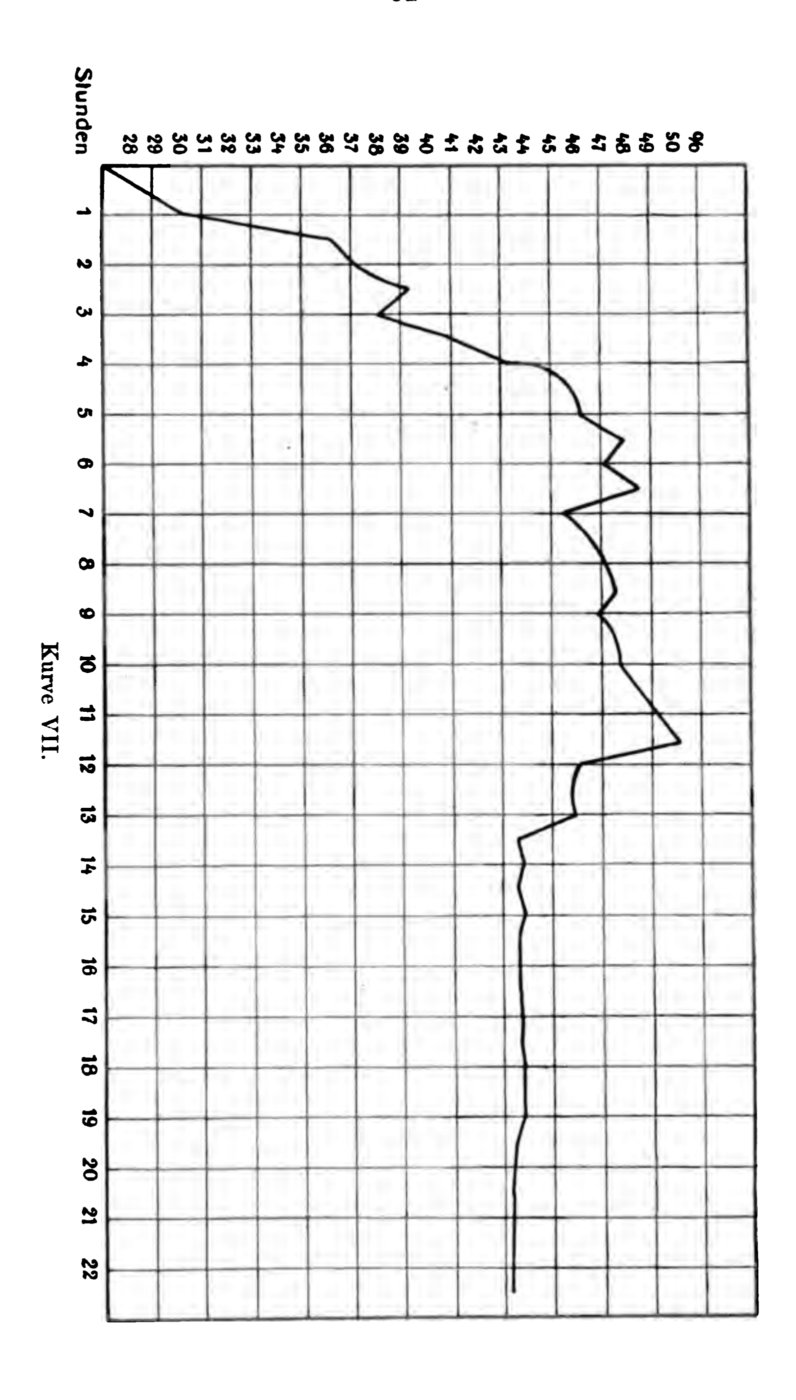
Ber.: 67,62 °/₀ Rh 32,38 °/₀ Br. Gef. 67,36 °/₀ Rh; 32,19 °/₀ Br.

Die zweite Versuchsreihe ergab insofern eine Änderung, als nach einem gewissen Punkte zuerst ein öfteres Schwanken des Bromgehaltes und dann erst ein Sinken eintrat bis zu dem Momente, an dem konstantes Gewicht erreicht wurde. Selbstverständlich wurde bei beiden Versuchsreihen stets durch Kohlensäure das Brom vertrieben, bevor das Schiffchen aus der Röhre genommen wurde.

Kurve VII läßt oben erwähnte Tatsachen gut erkennen, die den folgenden Zahlenwerten entsprechen.

Angewandte Menge: 0,6305 g Rh.

Zeit	Gewichts-zu- resp. abnahme	°/₀ Br	Zeit	Gewichts-zu- resp. abnahme	°/₀ Br	Zeit	Gewichts-zu- resp. abnahme	°/₀ Br
1/2 h	0,8841	28,69	1/2 h	1,1929	47,15	1/2 h	1,1208	43,75
„	0,9069	30,48	„	1,2027	47,58	„	1,1199	43,70
„	0,9855	36,02	„	1,1894	46,99	„	1,1199	43,70
„	1,0015	37,04	„	1,2019	47,54	„	1,1211	43,76
„	1,0387	39,30	„	1,2043	47,82	„	1,1203	43,72
„	1,0180	38,07	„	1,2236	48,47	„	1,1211	43,76
„	1,0702	41,07	„	1,2436	49,30	„	1,1211	43,76
„	1,1132	43,36	„	1,2615	50,02	„	1,1211	43,76
„	1,1667	45,96	„	1,1682	46,03	„	1,1177	43,59
„	1,1679	46,01	„	1,1643	45,85	„	1,1153	43,47
„	1,2115	47,96	„	1,1673	45,88	„	1,1149	43,45
„	1,1933	47,16	„	1,1191	43,66	„	1,1149	43,45
„	1,2236	48,47	„	1,1254	43,97	„	1,1149	43,45
„	1,1616	45,72	„	1,1208	43,75	„	1,1149	43,45
„	1,1853	46,8	„	1,1243	43,92	„	1,1149	43,45


Stunden
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22

Kurve VII.

Die Analyse des Produktes ergab jedoch ein vollständig anderes Resultat, als nach den letzten Zahlenwerten obiger Tabelle erwartet werden sollte. Dies kann vielleicht dem Umstande zugeschrieben werden, daß das Endprodukt Wasser angezogen hatte, da bei der Analyse eine reichliche Menge von H_2O im Rohre auftrat.

0,1345 g Sbst. 0,0862 g Rh 0,0804 g AgBr.

Ber.: 56,55 % Rh; 43,45 % Br. Gef. 64,09 % Rh 25,43 % Br.

Das lösliche Rhodiumbromid stellten wir dar durch Auflösen von alkalifreiem Rhodiumhydroxyd in Bromwasserstoffsäure. Das Hydroxyd löste sich mit schön roter Farbe in der Bromwasserstoffsäure und wurde auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Trockene eingedampft. Der erhaltene Rückstand löste sich leicht in Wasser mit roter Farbe, zeigte ein kristallinisches Aussehen und war von schwarzer Farbe in trockenem Zustande.

Derselbe ergab folgende Analyse:

0,1188 g Sbst. 0,1805 g AgBr.

0,1426 g Sbst. 0,0322 g Rh; 0,2120 g AgBr.

Ber.: 24,82 % Rh 57,81 % Br. Gef.: 64,66 % Br; 22,58 % Rh, 63,27 % Br.

Bromosalze des Rhodiums.

I. Darstellungsweise.

1. $[RhBr_5]K_2$.

Brom wurde in dem eingangs geschilderten Apparate mittels eines getrockneten Kohlensäurestroms über ein Gemenge von Rhodium und Bromkalium bei gleichzeitigem Erhitzen geleitet. Das Gemenge nimmt rasch dunkle Farbe an, schmilzt jedoch nicht zusammen und behält bei jedesmaligem Erkalten die gleiche schwarze Farbe. Wie bei den analogen Chlorosalzen beschleunigten Überschuß an Bromkalium und die Stärke der Wärmequelle die Reaktion. Nach halbstündigem Glühen wurde das Gemenge jedes Mal fein im Achatmörser zerrieben und dann von neuem unter Überleiten von Brom erhitzt. War der größte Teil des Rhodiums aufgeschlossen, mit anderen Worten die Substanz wasserlöslich, so wurde das Produkt in Wasser gelöst, zur Befreiung von unaufgeschlossenem Rhodium filtriert

und auf dem Wasserbade eingedampft. Der erhaltene Rückstand wurde dann aus möglichst wenig heißem Wasser und einigen Tropfen Bromwasserstoffsäure umkristallisiert und der Körper in kleinen schwarzen, unregelmäßigen Blättchen erhalten. Einmal wurde die Konzentration gerade so getroffen, daß über Nacht prächtige schwarze Kristalle, in Form kleiner, rechteckiger Täfelchen, ausfielen. Trotz aller Mühe konnte dies jedoch ein zweites Mal nicht erreicht werden. Die Analyse dieser Kristalle stimmte leider nur in bezug auf Rhodium auf die Formel $[RhBr_5]K_2 + 12 H_2O$, während die Brombestimmung stes wechselnde Werte zeigte. Der in unregelmäßigen Blättchen erhaltene Körper gab erst nach mehrmaligem Umkristallisieren richtige Werte:

1. 0,2114 g Sbst. 0,0401 g Rh; 0,3352 g AgBr.
2. 0,0753 g Sbst. 0,0137 g Rh.
3. 0,0610 g Sbst. 0,0109 g Rh; 0,0987 g AgBr.
4. 0,1163 g Sbst. 0,0211 g Rh; 0,1879 g AgBr.
5. 0,1038 g Sbst. 0,0192 g Rh; 0,1669 g AgBr.

Ber.: 17,7 % Rh, 68,8 % Br. Gef.: 1. 18,97 % Rh, 67,48 % Br; 2. 18,19 % Rh; 3. 17,87 % Rh, 68,85 % Br; 4. 18,14 % Rh; 68,76 % Br; 5. 18,49 % Rh, 68,43 % Br.

Neudarstellung des Körpers:

0,0757 g 0,0140 g Rh; 0,1078 g AgBr; 0,0633 g Sbst. 0,0124 g Rh 0,0976 g AgBr 0,0664 g Sbst. 0,0114 g Rh; 0,0500 g Sbst. 0,0092 g Rh; 0,0688 g AgBr.

Ber.: 17,7 % Rh, 68,85 % Br; Gef.: 18,50 % Rh, 60,60 % Br; 19,59 % Rh. 65,62 % Br; 17,17 % Rh; 18,4 % Rh 58,56 % Br.

Nach zweimaligem Umkristallisieren ergaben sich die Werte:

0,1117 g Sbst. 0,0201 g Rh; 0,1801 g AgBr; 0,1126 g Sbst. 0,0197 g Rh.

Ber.: 17,7 % Rh; 68,8 % Br; Gef.: 17,99 % Rh; 68,61 % Br; 17,91 % Rh.

Für den in rechteckigen Tafeln auskristallisierten Körper ergab die Analyse:

0,0967 g Sbst. 0,0127 g Rh; 0,1339 g AgBr.
0,0900 g Sbst. 0,0117 g Rh; 0,1284 g AgBr.
0,0874 g Sbst. 0,0117 g Rh; 0,1331 g AgBr.
Ber.: $[RhBr_5]K_2 + 12 H_2O$: 12,92 % Rh, 50,14 % Br.

Gef.: 13,14 % Rh, 58,93 % Br; 13,03 % Rh, 60,85 % Br; 13,39 % Rh; 64,81 % Br.

2. $[RhBr_5]Na_2$.

Trotz den unter den verschiedensten Versuchsbedingungen ausgeführten Arbeiten gelang es nicht, das Gemenge von Rhodium und Natriumbromid unter Überleiten von Brom und gleichzeitigem Erhitzen in eine wasserlösliche Form zu bringen. Wohl zeigte das Gemenge eine deutliche Veränderung, allein weder Überschuß an Bromnatrium, noch stärkeres Erhitzen, weder ein feuchter, noch ein trockener Bromstrom vermochte zum Ziele zu führen. Ebenso scheiterten Versuche das Salz aus Lösungen des Kaliumpentabromorhodiats durch Fällen mit konzentrierter Bromnatriumlösung herzustellen. Nach längeren, mühevollen Experimenten wurde es daher aufgegeben, den Körper auf obige Weise darzustellen.

3. $[RhBr_5](NH_4)_2$.

wurde analog dem entsprechenden Chlorosalze dargestellt. In die Lösung des Kaliumpentabromorhodiats wurde gasförmiger Bromwasserstoff[1]) eingeleitet, bis der größte Teil des Bromkaliums ausgefällt war. Nach Filtration der Lösung zur Befreiung des ausgefällten Bromkaliums wurde dieselbe mit Ammoniumbromidlösung versetzt. Es zeigte sich nun, daß mit verdünnteren Lösungen gearbeitet werden mußte, da das beim Versetzen mit konzentrierter Ammoniumbromidlösung nach längerer Zeit auskristallisierte Produkt trotz seiner prächtigen, dunkelroten Farbe nur 1—2 % Rhodium enthielt. Wurde aber jene Lösung mit verdünnter Ammoniumbromidlösung versetzt

---

[1]) Zur Darstellung des Bromwasserstoffgases gab man in einen Kolben 100 g trockenes Benzol und einige Gramm wasserfreies Eisenbromür und ließ durch einen zu feiner Spitze ausgezogenen Hahntrichter allmählich 135 ccm Brom eintropfen. Die Mischung erwärmt sich sofort und muss daher, damit kein Benzol oder Brom überdestilliert, in kaltes Wasser eingestellt werden; ist erst die Hälfte des Broms zugetropft (Bildung von Monobrombenzol), so verläuft die Reaktion so ruhig, daß diese Vorsicht nicht mehr notwendig ist. Um das in sehr gleichmäßigem Strome entwickelte Gas von mitgerissenen Benzoldämpfen und Bromdämpfen vollständig zu befreien, dient ein an den Kolben angeschlossenes U-Rohr. Die erste Hälfte dieses Rohrs wird mit Eisenbromid $FeBr_3$ angefüllt, die zweite mit Anthracen. Das Eisenbromid bindet sofort etwa übergehendes Benzol, das Anthracen dagegen jede Spur von Bromdampf, welche das Gas gelblich färbt. Siehe Erdmann, Lehrbuch d. anorg. Chem., 3. Aufl., S. 305.

und einige Tage stehen gelassen, so erhielt man ein Produkt, das obige Formel rechtfertigte. Der Körper kristallisierte in kleinen unregelmäßigen Blättchen und zeigte schwarze, etwas ins Grünliche gehende Färbung.

0,1102 g Sbst. 0,0228 g Rh 0,1923 g AgBr.
0,1011 g Sbst. 0,0200 g Rh 0,1747 g AgBr.
0,1244 g Sbst. 0,0254 g Rh..
0,0767 g Sbst. 0,0152 g Rh 0,1325 g AgBr.

Ber.: 19,12% Rh 74,19% Br. Gef.: 20,69% Rh; 74,25% Br; 19,78% Rh 73,54% Br; 20,42% Rh; 19,82% Rh. 73,51% Br.

4. $[RhBr_5]Cs_2$.
wurde erhalten als prächtig grüner Niederschlag bei Versetzen einer Lösung des Kaliumpentabromorhodiats mit einer konzentrierten Lösung von Cäsiumbromid. Der Niederschlag wurde abfiltriert und auf das sorgfältigste mehrere Male mit reinem Wasser gewaschen, da die Analysen erst dann richtige Resultate zeigten, wenn das Auswaschen mit Wasser auf das gründlichste durchgeführt war.

0,0902 g Sbst. 0,0122 g Rh 0,1100 g AgBr.
0,1038 g Sbst. 0,0141 g Rh 0,1251 g AgBr.

Ber.: 13,40% Rh; 52,02% Br. Gef.: 13,52% Rh; 51,90% Br. 13,58% Rh; 51,70% Br.

5. $[RhBr_5]Rb_2$.
wurde auf analoge Weise wie das Cäsiumsalz durch Fällung des löslichen Kaliumsalzes mit Rubidiumbromid erhalten. Der Körper war um eine Nuance dunkler grün gefärbt als das Cäsiumsalz und zeigte die gleiche Eigenschaft, erst analysenrein zu werden nach sorgfältigst durchgeführtem gründlichem Auswaschen. Zum Unterschiede seien hier die zuerst erhaltenen Resultate und dann die nach nochmaligen gründlichstem Auswaschen erhaltenen wiedergegeben.

0,0933 g Sbst. 0,0144 g Rh 0,1288 g AgBr.
0,1189 g Sbst. 0,0186 g Rh 0,1378 AgBr.

Ber.: 15,29% Rh 59,37% Br. Gef.: 15,44% Rh; 58,74% Br; 15,64% Rh 49,32% Br.

Das lufttrockene Präparat, nochmals gewaschen, ergab folgende Werte:

0,1060 g Sbst. 0,0163 g Rh, 0,1480 g AgBr.
0,1024 g Sbst. 0,0159 g Rh, 0,1429 g AgBr.
Ber.: 15,29% Rh, 59,37% Br. Gef.: 15,37% Rh, 59,42% Br; 15,53% Rh; 59,39% Br.

II. Darstellungsweise.

Wie schon im theoretischen Teil erwähnt, glückte es uns nicht auf die zweite Darstellungsweise, d. h. durch Kuppelung molekularer Mengen beider Komponenten, des Rhodiumbromids und Alkalisalzes, reine Produkte zu erhalten. Wir haben die Darstellung drei verschiedene Male versucht; im folgenden seien zuerst die allgemeinen Unterschiede der drei Darstellungen unter sich gegeben, während bei den einzelnen Körpern noch besonderer Verschiedenheiten der Darstellung des Produktes I, II und III Erwähnung getan werden soll.

Bei Darstellung I wurde das Rhodiumbromid in Wasser und einigen Tropfen HBr gelöst, die molekulare Menge des Alkalisalzes hinzugefügt, schließlich auf dem Wasserbade eingeengt und der Körper zur Auskristallisation sich selbst überlassen. Bei den Produkten II und III wurde nur mit dem Unterschiede verfahren, daß das Rhodiumbromid in reinem Wasser ohne Zusatz von HBr gelöst und die gekuppelten Salzlösungen auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft wurden, um den Rückstand alsdann aus heißem Wasser umzukristallisieren.

1. $[RhBr_5]K_2$.

I. 2 g Rhodiumbromid, in Wasser und einigen Tropfen Bromwasserstoffsäure gelöst, wurden mit einer Bromkaliumlösung versetzt, die die für 4 Moleküle Bromkalium berechnete Menge enthielt. Nach längerem Stehen wurde diese Lösung auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt, der in schwarzgrünen Blättchen ausgeschiedene Körper abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und analysiert.

0,1010 g Sbst. 0,0199 g Rh 0,1608 g AgBr.
Ber.: 17,70% Rh; 68,80% Br. Gef.: 19,70% Rh, 67,75% Br.

II. Darstellung wie bei I mit den oben erwähnten allgemeinen Unterschieden.

0,8700 g Sbst. 0,0171 g Rh 0,1394 g AgBr.
Ber.: 17,70% Rh, 68,80% Br. Gef.: 19,65% Rh 68,19% Br.

III. wie II.
0,1006 g: 0,0189 g Rh; 0,1668 g AgBr.
Ber.: 17,70% Rh, 68,80% Br. Gef.: 18,78% Rh; 70,56% Br.

2. $[RhBr_6]Na_3 + 9\,H_2O$.

I. Diesen nach der I. Darstellungsweise nicht erhaltenen Körper gelang es folgendermaßen darzustellen: 2,00 g Rhodiumbromid wurden mit der molekularen Menge Natriumbromidlösung versetzt, nach längerem resultatlosem Stehen auf dem Wasserbade bis zur Trockene eingedampft, mit einigen Tropfen H_2O aufgenommen und aus dieser hochkonzentrierten Lösung der Körper in dunkelroten Kristallen erhalten.
0,2011 g Sbst. 0,0283 g Rh; 0,2733 g AgBr
0,1052 g Sbst. 0,0145 g Rh; 0,1441 g AgBr
Ber.: $[RhBr_6]Na_3 + 9H_2O$ · 12,66% Rh; 58,93
Gef.: 14,07% Rh, 57,84% Br; 13,78% Rh, 58,37% Br.
II. Darstellung wie unter I.
0,0913 g Sbst. 0,0110 g Rh 0,1253 g AgBr
Ber.: $[RhBr_6]Na_3 + 9\,H_2O$ · 12,66% Rh, 58,93% Br.
Gef.: 12,05% Rh, 58,40% Br.
III. Siehe I.
0,0792 g Sbst. 0,0118 g Rh 0,1162 g AgBr
Gef.: 14,90% Rh; 62,49% Br.
Ber.: $[RhBr_6]Na_3 + 9\,H_2O$ · 12,66% Rh, 58,93% Br.

3. $[RhBr_5](NH_4)_2$.

Wiederum wurden 2,00 g Rhodiumbromid in Wasser und einigen Tropfen Bromwasserstoff gelöst, mit einer Ammoniumbromidlösung, die die für 4 Moleküle berechnete Menge enthielt, versetzt, nach längerem Stehen auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt und der ausfallende schwarze, etwas ins Grünliche gefärbte Körper gewaschen und der Analyse unterworfen.
0,1117 g Subst. 0,0235 g Rh; 0,1829 g AgBr
Ber.: 19,12% Rh; 74,19% Br; 21,04% Rh; 69,68% Br.

II. Darstellung wie unter I, nur mit den im allgemeinen gemachten Änderungen.
0,1022 g Sbst. 0,0209 g Rh 0,1731 g AgBr.
0,1066 g Sbst. 0,0217 g Rh 0,1817 g AgBr.

Ber.: 19,12 % Rh; 74,19 % Br; Gef.: 20,45 % Rh, 72,08 % Br; 20,36 % Rh; 72,53 % Br.

III. Siehe II.

0,1089 g Sbst. 0,0223 g Rh; 0,1826 g AgBr.

Ber.: 19,12 % Rh; 74,19 % Br; Gef.: 20,47 % Rh 71,36 % Br.

4. $[RhBr_5]Cs_2$.

I. Beim Versetzen der Lösung von 2 g Rhodiumbromid in Wasser und Bromwasserstoffsäure mit Caesiumbromid fiel sofort ein schmutzig gelbbraun gefärbter Niederschlag aus. Derselbe ließ sich schlecht filtrieren, da er stark durch das Filter ging, wurde trotzdem gründlichst gewaschen und der Analyse unterworfen:

0,1359 g Sbst. 0,0220 g Rh; 0,1718 g AgBr.

0,1218 g Sbst. 0,0195 g Rh; 0,1521 g AgBr.

Der Körper wurde nochmals mit verdünnter Bromwasserstoffsäure gewaschen.

0,1134 g Sbst. 0,0179 g Rh; 0,1458 g AgBr.

Ber.: 13,40 % Rh, 52,02 % Br. Gef.: 16,19 % Rh, 53,80 % Br; 16,01 % Rh, 53,14 % Br; 15,78 % Rh, 54,72 % Br.

II. Das wiederum sofort ausfallende schmutzig gelbbraune Salz wurde in überschüssigem Wasser auf dem Wasserbade durch längeres Digerieren gelöst. Durch langsames Einengen auf dem Wasserbade gelang es, zu einem prächtig flimmernden, wie bei der I. Darstellungsweise grün gefärbten Produkt zu kommen. Es ließ sich leicht filtrieren, wurde gründlich gewaschen und analysiert:

0,1141 g Sbst. 0,0180 g Rh; 0,1444 g AgBr.

0,1377 g Sbst. 0,0216 g Rh; 0,1755 g AgBr.

Ber.: 13,40 % Rh; 52,02 % Br; Gef.: 15,77 % Rh; 53,86 % Br; 15,68 % Rh; 54,23 % Br.

III. wie II.

0,1038 g Sbst. 0,0165 g Rh, 0,1361 g AgBr.

0,1052 g Sbst. 0,0163 g Rh, 0,1321 g AgBr.

Ber.: 13,40 % Rh; 52,02 % Br. Gef.: 15,90 % Rh, 55,80 % Br; 15,50 % Rh; 53,44 % Br.

5. $[RhBr_5]Rb_2$.

I. Erst nach längerem Stehen der molekularen Mischung beider Komponenten schied sich das gewünschte Salz als schmutzig

brauner Niederschlag aus. Nach dem Abfiltrieren, das wiederum mit Schwierigkeiten verknüpft war, wurde der Körper gründlichst gewaschen und analysiert:

0,1416 g Sbst. 0,0250 g Rh 0,1876 g AgBr.

Ber.: 15,29 % Rh; 59,37 % Br. Gef.: 17,65 % Rh, 56,38 % Br.

II. Genau wie beim Cäsiumsalz wurde der Körper in überschüssigem Wasser gelöst und ebenfalls als prächtig flimmernder, voluminöser, grüner Niederschlag beimEinengen auf dem Wasserbade erhalten, der sich leicht filtrieren und waschen ließ:

0,1025 g Sbst. 0,0180 g Rh, 0,1433 g AgBr

0,1045 g Sbst. 0,0176 g Rh, 0,1416 g AgBr.

Ber.: 15,29 % Rh; 59,37 % Br. Gef.: 17,58 % Rh, 59,50 % Br, 16,84 % Rh, 60,26 % Br.

III. wie II.

0,1025 g Sbst. 0,0183 g Rh. 0,1443 g AgBr.

Ber.: 15,29 % Rh, 59,37 % Br. Gef.: 17,85 % Rh, 59,91 % Br.

Das Atomgewicht des Rhodiums.

Schon 1814 hatte Berzelius[1]) versucht mittels einer kleinen, von Wollaston übersandten Menge Rhodiums das Atomgewicht dieses Metalles zu bestimmen. Im Jahre 1828 wiederholte er die Bestimmung des Atomgewichtes, nachdem er selbst[2]) seine früheren Versuche, als auf unrichtigen Voraussetzungen fußend, als mißlungen bezeichnet hatte. 1825 versuchte Th. Thomson[3]) durch Analyse des von Wollaston bereiteten Natriumsalzes das Atomgewicht des Rhodiums festzustellen. Er fand die Zahl 110,9, die sich im weiteren Verlauf der Untersuchungen als falsch erwies. Berzelius wählte zu seinen späteren Versuchen das Kaliumpentachlororhodiat und bestimmte durch Reduktion des entwässerten Salzes im Wasserstoffstrome, Ermittlung des Gewichtsverlustes, Ausziehen des Chlorkaliums aus der reduzierten

[1]) Thomsons Ann. of philos. 3, 352; Schw. 22, 317.

[2]) K. Vetensk. Akad. Handl. Bd. 36, S. 21—22. 1828.

[3]) An attempt to etablish the first principles of chemistry, Bd. 1, S. 460. London. 1825.

Masse und Wägung des zurückbleibenden Metallschwammes die Menge des Rhodiums und des an dieses gebundenen Chlors und damit auch jene des Chlorkaliums in dem Doppelsalze. Aus mehreren Bestimmungen dieser Art berechnete Berzelius das Atomgewicht des Rhodiums zu 104,1. Claus[1]) nahm bei seinen Analysen zahlreicher Verbindungen des Rhodiums Rh = 104,14 an, ohne jedoch eine eigentliche Atomgewichtsbestimmung dieses Elementes vorgenommen zu haben.

Clarke[2]) berechnete das Atomgewicht zu 104,05.

In späterer Zeit hat S. M. Jörgensen gelegentlich einer umfangreichen Untersuchung über Ammoniakbasen[3]) des Rhodiums auch eine vorläufige Bestimmung, wie er sich selbst ausdrückt, dieses Elementes ausgeführt. Er ging nicht, wie die meisten seiner Vorgänger, von einem Chlorosalze aus, sondern wählte das von ihm selbst untersuchte Chloropentamminrhodiumchlorid zu seinen Bestimmungen. Die Gründe, die ihn zu dieser Wahl bestimmten, setzt er selbst, wie folgt, auseinander[4]): „Schon in meinen Untersuchungen über die Ammoniakbasen des Rhodiums habe ich hervorgehoben, daß das Chloropurpureorhodiumchlorid und die entsprechende Bromverbindung durch ihre ungemeine Beständigkeit gegen Reagentien sich mit großer Garantie für Reinheit darstellen lassen, weil ihr Rhodiumgehalt nun anch mit großer Schärfe durch einfaches Glühen zuerst an der Luft, dann in Wasserstoff und Kohlensäure gefunden werden kann, und weil sie außer Rhodium nur Elemente halten, deren Atomgewichte zu den am sichersten festgestellten gehören, so habe ich versucht durch Analyse jener Salze vorläufig das Rhodiumatom zu bestimmen, um so mehr als Bunsen[5]) Zweifel ausgesprochen hat, ob das bisher für chemisch reines Rhodium gehaltene Metall nicht noch erhebliche Mengen Iridium enthalten hat.“ Aus den übereinstimmenden Werten mehrerer Analysen des Chloropentamminrhodiumchlorides und des entsprechenden Bromids glaubt Jörgensen nun sicher annehmen

---

[1]) N. Petersb. akad. Bull., Bd. 2, S. 158.

[2]) Clarke. Phil. M. [5] 12, 101.

[3]) Journ. prakt. Chemie (N. F.) Bd. 27, S. 433—489.

[4]) daselbst S. 486.

[5]) Ann. Chem. Pharm. Bd. 146, S. 266.

zu dürfen, daß die Zahl 103 für das Rhodium der Wahrheit sehr nahe kommt.

Diesen im Jahre 1883 veröffentlichten Bestimmungen schließt sich 1890 eine von Karl Seubert und K. Kobbé[1]) verfaßte Arbeit enge an. Dieselben wählten ebenfalls das Chloropentamminrhodiumchlorid, folgten im allgemeinen den Anordnungen von Jörgensen und bekamen als Resultat ihrer Arbeit die Zahl 102,92, bezogen auf Sauerstoff = 16.

Bei den folgenden Atomgewichtsbestimmungen, die, wie ausdrücklich hervorgehoben werden möge, nur einen vorläufigen Charakter haben, machten wir uns die Erfahrungen von Jörgensen wie von Seubert und Kobbé zu nutze und wählten aus den gleichen Gründen wie jene das Chloropentamminrhodiumchlorid als Ausgangsmaterial zur Atomgewichtsbestimmung.

Analysenmaterial.

Das zu vorstehender Untersuchung ausschließlich verwendete Wasser war auf folgende Weise gereinigt worden. Das destillierte Wasser des Laboratoriums wurde in einer großen Flasche etwa eine Woche über reinstem Kalk stehen gelassen und dann in kleinen Portionen aus einer sorgfältigst gereinigten Platinretorte destilliert. Daß hiebei, wie bei allen in dieser Arbeit vorkommenden Destillationen, nur die mittlere Fraktion aufgefangen wurde, braucht wohl kaum erwähnt zu werden. Dieses schon ziemlich reine Material wurde dann mit etwas Alkalipermanganat in der Platinretorte, die mit einem eigens zu diesem Zwecke hergestellten und nur zur Destillation von reinstem Wasser benütztem Kühlrohre aus reinem Quarz verbunden war, zum zweiten Male in kleinen Portionen destilliert. Unmittelbar vor dem Gebrauche wurde dann dieses Wasser noch einer erneuten Destillation unterworfen. Das Kühlrohr aus Quarz wie überhaupt alle zur Atomgewichtsbestimmung benützten Geräte aus Glas und aus Porzellan wurden vor jedesmaliger Benutzung mit Wasser mehrere Tage ausgedämpft; außerdem sind die benützten Porzellan- und Glasgeräte schon jahrelang zu demselben Zwecke in Gebrauch. Das auf die geschilderte Weise gewonnene Wasser ergab mit den verschie-

[1]) Ann. Bd. 260, S. 314—325.

densten Reagentien nicht die mindesten Reaktionen und hinterließ, in größerer Menge verdampft, nicht den geringsten wägbaren Rückstand.

Die zur Verwendung gelangte Salzsäure war — nach verschiedenen anderen Versuchen — in der Weise gewonnen worden, daß wir die reinste, konzentrierte, arsenfreie Salzsäure aus einer mit Salzsäure stundenlang ausgekochten Retorte aus Jenaer Glas destillierten. Das mittlere, bei 110° übergehende Destillat wurde aufgefangen und, da es weder eine Reaktion auf Arsen noch auf Eisen gab, zum Arbeiten verwendet. Natürlich war diese Säure vor dem Gebrauche nochmals durch Destillation gereinigt worden.

Das schließlich zur Verwendung gelangte Ammoniak wurde nach verschiedenen Vorversuchen aus reinem, konzentriertem Ammoniak durch Destillation gewonnen. Das in einer mit Wasser gründlich ausgedämpften Flasche entwickelte Gas wurde durch mehrere Trockenapparate, die Natronkalk enthielten, geleitet und in einer vorgelegten Flasche, die reinstes Wasser enthielt, aufgefangen.

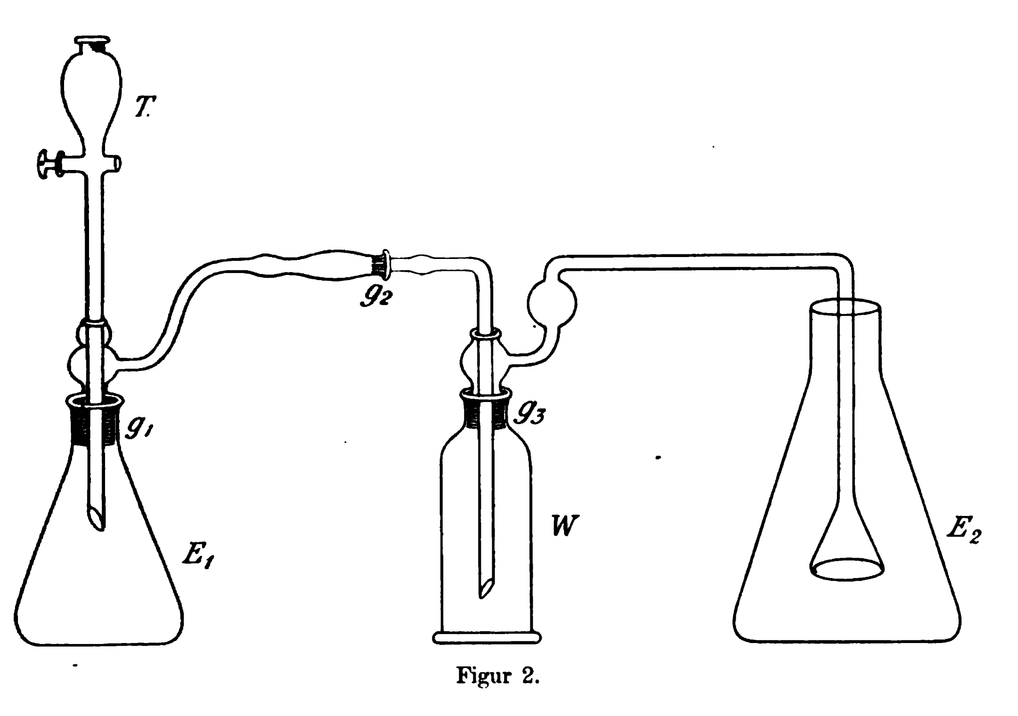
Darstellung des Chloropentamminrhodiumchlorids.

Um das uns von der Firma W. C. Heraeus in Hanau gelieferte chemisch reine Rhodium aufzuschließen, wandten wir die Wöhlersche Methode der Aufschließung mit Chlornatrium im Chlorstrom an. Wir benützten hiebei den eingangs der Arbeit in Figur 1 beschriebenen Apparat und machten hiebei die Beobachtung, daß von den angewandten 32,5 g chemisch reinem Rhodium zirka 8 g ungelöst blieben, wir somit mit einem Verluste von zirka 25 % arbeiteten. Bei einer weiteren Portion Rhodium von 10 g, der wir die bei der ersten Aufschließung restierenden 8 g hinzufügten, belief sich der Betrag des ungelöst zurückbleibenden Rhodiums nur auf 20 %. Wir schrieben dies dem Umstande zu, daß wir bei der zweiten Aufschließung Chlornatrium angewandt hatten, das aus der vorhergehenden Rhodiumsalzlösung durch Chlorwasserstoff ausgefällt war und somit schon aufgeschlossenes Rhodium enthielt, was auch aus seiner prächtigen rosa Farbe ersichtlich war. Von den insgesamt angewandten 42,5 g Rhodium blieben somit im ganzen zirka 4 g ungelöst, so daß der Verlust nur die Höhe von 10 %

erreichte. Das mit der doppelten Menge reinen Chlornatriums innig gemengte Rhodium wurde in ein Schiffchen aus Meißner Porzellan gegeben und dieses im schwer schmelzbarem Glasrohre im Chlorstrom erhitzt, wobei die Temperatur bis zur dunkeln Rotglut gesteigert wurde, bis der Inhalt des Schiffchens geschmolzen erschien. Beim Erkalten des Schiffchens erstarrte die Schmelze zu einem harten Kuchen, der sich leicht aus dem Schiffchen entfernen ließ. Nach ungefähr halbstündigem Erhitzen und Überleiten von Chlor wurde der nach dem Erkalten erstarrte Inhalt des Schiffchens im Achatmörser auf das Feinste zerrieben, wieder eingefüllt und von Neuem der Einwirkung des Chlorstromes und der Hitze ausgesetzt. Dies Verfahren mußte im Durchschnitte 4—5mal wiederholt werden, bis die fast schwarze Schmelze beim Zerreiben ein prächtiges, rosafarbenes Pulver bildete, das sich mit himbeerroter Farbe im Wasser löste. Durch Filtration mittels gehärteter Filter[1]) wurde die Lösung von dem ungelöstem Rhodium befreit und alsdann nach dem von Jörgensen ausgearbeitetem Verfahren weiter bearbeitet. Mittels gasförmigem Chlorwasserstoff wurde das meiste Chlornatrium aus der Lösung gefällt. Hiebei benützten wir den in Figur 2 ersichtlichen Apparat, dessen Hauptvorteil darin bestand, daß die zusammensetzbaren Teile desselben aus vorzüglich schließenden Glasschliffen bestanden und somit keine Verbindungen aus Gummi nötig waren. In einem Erlenmeyerkolben E, der durch einen vorzüglich schließenden Glasschliff g mit einem Tropftrichter T versehen war, wurde durch Eintropfen von konzentrierter Schwefelsäure in konzentrierte Salzsäure gasförmiger Chlorwasserstoff dargestellt. Mittels einer Glasröhre wurde der sich entwickelnde Chlorwasserstoff durch den Glasschliff g_2, der zur leichteren Handhabung des Apparates beim Auseinandernehmen angebracht war, in die Waschflasche W geleitet, die mit konzentrierter Schwefelsäure beschickt war und ebenfalls durch Glasschliff g_3 verschlossen werden konnte. Von hier gelangte der Chlorwasserstoff schließlich in den die Rhodiumsalzlösung enthaltenden Erlenmeyerkolben, E_2, um hier in einer trichterförmigen Erweiterung, die ein Verstopfen durch ausfal-

[1]) Diese waren vorher mit Salzsäure erschöpfend behandelt worden.

lendes Chlornatrium verhindern soll, zu enden. Nachdem die Lösung unter Abkühlung durch Einstellen in Eiswasser mit gasförmiger Salzsäure gesättigt war, wurde das abgeschiedene durch Rhodium noch rosa gefärbte Chlornatrium abfiltiert. Hiezu benützten wir durch Kochen mit Salzsäure und Ausdämpfen mit Wasser gereinigte Glaswolle, nachdem wir den größeren Teil der Lösung zuvor dekantiert hatten. Die rhodiumhaltige Lösung wurde sodann in einer Porzellanschale zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und mit Ammoniak im Überschuß versetzt. Nachdem noch einige Male mit



Figur 2.

Ammoniak bis fast zur Trockene eingedampft worden war, wurde die zuletzt erhaltene Salzmasse mit konzentrierter Salzsäure versetzt, und mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Hiebei schied sich das Chloropentamminrhodiumchlorid aus. Dasselbe wurde auf einem Filter gesammelt, mit kaltem, reinstem Wasser gewaschen und durch Lösen in heißem Wasser und Einfiltrieren in konzentrierte Salzsäure wiederholt gereinigt. Hiebei entstanden bedeutende Verluste an der Ausbeute, da ein

großer Teil des Salzes beim Einfiltrieren in Salzsäure in Lösung blieb und für das reinste Endprodukt somit verloren ging. Je reiner jedoch das Analysenmaterial wurde, desto leichter löste es sich in siedendem Wasser und desto quantitativer fiel es beim Einfiltrieren in konzentrierte Salzsäure aus. Infolge der ebengenannten Umstände benötigten wir große Quantitäten des so kostbaren und auf so mühselige Weise dargestellten reinsten Wassers. In der Folge zeigte sich jedoch, daß eine mindestens dreimalige Reinigung des Produktes auf vorbeschriebene Weise vollkommen genügte, tadellos reinstes Analysenmaterial zur Atomgewichtsbestimmung zu bekommen, und schließlich resultierte denn auch das reine Chlorochlorid von dem von Jörgensen beschriebenem Aussehen als blaßgelbes, einen schwachen Stich ins Grünliche zeigendes, kristallinisches Pulver.

Bestimmung des Atomgewichtes.

Das auf die eben beschriebene Art erhaltene reinste Präparat wurde in eine Platinschale übergeführt, wobei natürlich die am Filter haftengebliebenen Teile nicht berücksichtigt wurden. Die Schale wurde dann in einen mit Phosphorpentoxyd beschickten Exsikkator gebracht, wo sie im Vakuum mehrere Tage belassen wurde. Darauf wurde sie im Trockenschranke auf 105° erhitzt, wobei natürlich peinlich darauf geachtet wurde, daß die Temperatur nie höher steige.

Das auf die geschilderte Weise vorbereitete Präparat wurde nun zur Analyse verwendet.

Nun sollte hier eine Beschreibung der Wagen und Gewichte Platz finden, die uns zur Verfügung standen; allein die Wagen, die auch wir zu dieser Atomgewichtsbestimmung benützten, sind erst kürzlich in den aus dem gleichen Laboratorium erschienenen Abhandlungen so ausführlich beschrieben worden, daß ich füglich nicht wieder darauf einzugehen brauche.

Bei der eigentlichen Analyse des Chlorochlorids konnten wir sowohl die in diesem Laboratorium gemachten Erfahrungen bei den mehrfachen Bestimmungen des Palladiums mit Nutzen anwenden, wie auch die Beobachtungen zu Rate ziehen, die Seubert und Kobbé in ihrer Abhandlung über das Atomgewicht des Rhodiums niedergelegt haben. Wie beim Palladium, so bildete auch bei der Atomgewichtsbestimmung

des Rhodiums die größten Schwierigkeiten der Umstand, daß Rhodium die Eigenschaft besitzt, Wasserstoff zu absorbieren. Mithin lag der Gedanke nahe, die Bestimmung genau in derselben Weise, ja mit dem nämlichen Apparate wie die Atomgewichtsbestimmung des Palladiums auszuführen. Wir verwandten den durch beiliegende Figur 3 veranschaulichten Apparat, dessen Beschreibung der Zweck der folgenden Zeilen sei:

Das im Kipp'schen Apparate entwickelte Gas passiert die drei Waschflaschen a, b, c und tritt von hier in einen kleinen Verbrennungsofen d. Die darin befindliche Verbrennungsröhre ist mit ausgeglühten Kupferspiralen gefüllt. e stellt eine Kugelröhre dar, die mit Palladiumasbest gefüllt ist, f ein Chlorcalciumrohr, das mit dem folgenden Röhrenstück durch einen Schliff verbunden ist, wie überhaupt von hier ab alle Verbindungen durch tadellose Glasschliffe hergestellt sind. Bei g verzweigt sich der Apparat: hier mündet der Kohlensäurestrom ein, der die gleichen Reinigungsapparaturen zu passieren hat wie der Wasserstoffstrom, was in der Figur nicht ausgeführt ist. Durch entsprechende Stellung der Glashähne m_1, m_2, m_3 kann je nach Bedarf ein Wasserstoff bezw. Kohlensäurestrom durch den Apparat geleitet werden. g stellt eine mit Phosphorpentoxyd gefüllte Röhre dar, die mittels eines Schliffes mit h, dem Erhitzungsrohre, verbunden ist. Das Chlorcalciumrohr sowie die mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Waschflaschen schließen den Apparat nach hinten ab.

Wasserstoff wurde entwickelt aus chemisch reinem arsenfreiem Zink und mehrfach destillierter und dann mit Wasser verdünnter Schwefelsäure. Das Zink war vorher platiniert worden.

Die Kohlensäure entwickelten wir aus Marmor, den wir durch Auskochen mit Wasser von Luft befreit hatten, und mit reinster, verdünnter Salzsäure.

Diese Gase traten nacheinander durch konzentrierte Kalilauge, — beim Kohlensäureapparate war natürlich statt dieser eine Lösung von Natriumbikarbonat vorgelegt worden, — Kaliumpermanganatlösung und chemisch, reine, konzentrierte Schwefelsäure. In der Verbrennungsröhre sowie durch den Palladiumasbest wurden die letzten Reste von Sauerstoff entfernt, und das so gereinigte Gas wurde nochmals durch Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd scharf getrocknet.

Nach dieser Schilderung des Apparates im allgemeinen mag nun die Beschreibung einer Atomgewichtsbestimmung selbst erfolgen.

Große und breite Porzellanschiffchen aus Meißner Porzellan wurden in Königswasser mehrere Stunden ausgekocht, dann mit Wasser gereinigt und schließlich in reinem Wasser selbst nochmals längere Zeit ausgekocht. Nachdem sie sorgfältigst mit einem seidenem Tuche getrocknet waren, wurden sie je 10 Minuten vor dem Gebläse geglüht, dann nach kurzem Erkalten in die bekannten zu diesem Zwecke dienenden Wägeröhrchen, die mit zwei vorzüglich eingeschliffenen und absolut luftdichten Glasstopfen versehen waren, eingeschoben, 2 Stunden an der Wage stehen gelassen und dann zur Wägung gebracht. Dies wurde so oft wiederholt, bis dreimal hintereinander konstantes Gewicht erreicht wurde. In das so vorbereitete Schiffchen wurden nun circa $1^1/_2$ g des reinsten Chlorochlorids eingetragen und im Trockenschranke bei 105° 2 Stunden lang erhitzt. Nach abermaligem, zweistündigem Stehen im Wägezimmer wurde das Schiffchen, diesmal mit Substanz, gewogen und diese Operation so lange fortgesetzt, bis konstantes Gewicht erreicht wurde. Das Schiffchen wurde nun vorsichtig in das Glasrohr h übergeführt, die Apparate luftdicht verbunden und, nachdem zuvor durch Kohlensäure zur Vermeidung von Knallgas alle Luft verdrängt worden war, ein langsamer Wasserstoffstrom hindurchgeleitet.

Jörgensen hat bei seinen Versuchen die Erfahrung gemacht, daß die Reduktion des Salzes nicht ohne Stäuben vor sich geht, und hat, um Verlusten vorzubeugen, das Salz in Filtrierpapier eingewickelt abgewogen, erst in Luft, dann in Wasserstoff geglüht und nach beendetem Versuche die entsprechende Menge Filterasche von dem Gewichte des Metalls in Abzug gebracht. Seubert und Kobbé haben aber gezeigt, daß das Stäuben vollständig vermieden werden kann, wenn man die betreffenden Verbindungen, seien sie durch langsame Kristallisation abgeschieden oder aus Lösungen gefällt, vorher im Achatmörser möglichst fein zerreibt. In der Tat konnten auch wir durch Befolgung dieses Ratschlages Verlusten vorbeugen, doch können wir noch die Erfahrung hinzufügen, daß man sich am sichersten vor Verlusten schützt, wenn man die

Reduktion nur in einem ganz langsamen Wasserstoffstrome oder gar nur in einer Wasserstoffatmosphäre vor sich gehen läßt, obwohl im letzteren Fall der weitere Übelstand eintritt, daß das sich bildende Chlorammonium fortwährend zurücksublimiert.

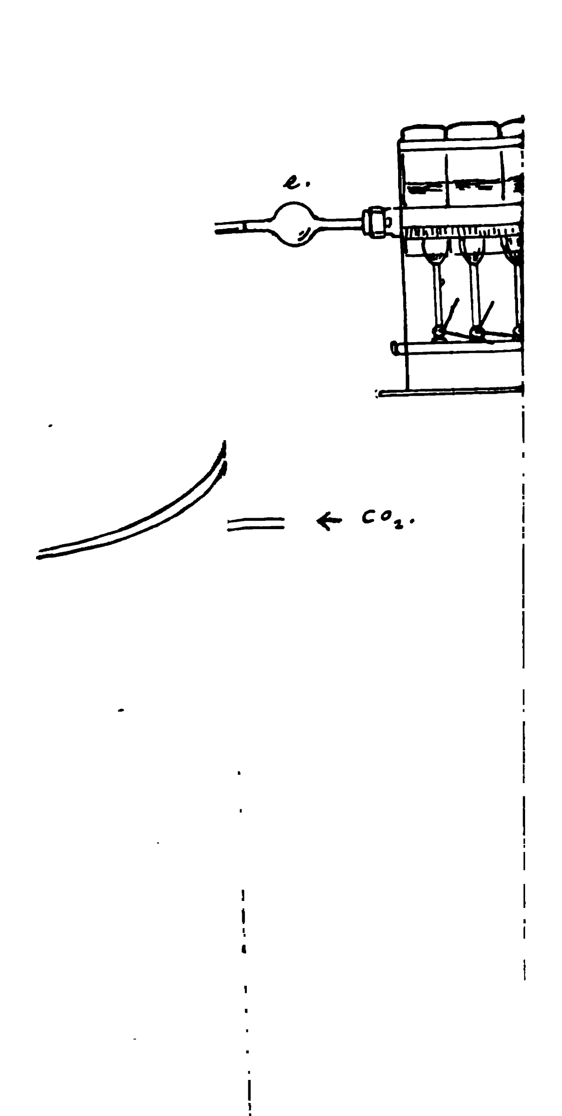
Wir wählten also den Mittelweg und gingen so vor, daß wir in einem ganz schwachen Wasserstoffstrome das Rohr ungefähr 2 Finger breit von der Stelle, an der sich das Schiffchen befand, mit einem Mikrobrenner schwach zu erwärmen begannen und durch fächelndes Erhitzen die Zersetzung des Chlorochlorids allmählich herbeiführten. Die Zersetzung geht äußerst ruhig vor sich, doch muß man darauf achten, mit dem Brenner stets einen Zentimeter von der Stelle entfernt zu bleiben, an der eben die Reduktion vor sich geht. Das Chlorammonium verflüchtigt sich langsam, indem es sich teils auf dem zersetzten Salze niederschlägt, teils an der Röhre haften bleibt. Der Prozeß geht so langsam vor sich, daß wir zur erstmaligen Reduktion des Schiffchens stets volle 3—4 Stunden benötigten. Eine weitere Schwierigkeit bestand nun darin die letzten Reste des Chlorammonium aus dem Rhodiumschwamm zu vertreiben und ein Zurücksublimieren zu vermeiden. Wir erreichten dies dadurch, daß wir, nachdem das Salz vollständig zersetzt war, einen stärkeren Wasserstoffstrom durch die Röhre streichen ließen und durch Erhöhung der Temperatur mittels eines Teklubrenners mit Schwalbenschwanzaufsatze, beginnend am Ende des mit Phosporpentoxyd beschickten Rohrs, dafür Sorge trugen, daß ein Zurücksublimieren des Chlorammoniums zur Unmöglichkeit wurde. Auf diese Weise trieben wir zugleich das Chlorammonium ein gutes Stück über das Schiffchen hinaus, so daß beim späteren Herausnehmen des Schiffchens kein Chlorammonium mehr an demselben haften bleiben konnte. War dies erreicht, so ließen wir die Temperatur der Röhre auf ungefähr 200° abkühlen, schalteten den Wasserstoffstrom aus und leiteten Kohlensäure durch die Röhre durch Schließen von m_1 und Öffnen von m_3. Dies hatte den Zweck, einerseits die Absorption von Wasserstoff durch Rhodium zu verhindern, andrerseits der beim unmittelbaren Verbringen des feinverteilten Rhodiums aus der Wasserstoffatmosphäre in die Luft infolge seiner kalalytischen Eigenschaften erfolgenden Bildung eines Beschlags von Wasser

vorzubeugen. Wie das mit Wasserstoff beladene Palladium, im Kohlensäurestrom schwach über 150° erwärmt, die gesamte Menge des Wasserstoffs, ohne von der Kohlensäure irgendwie angegriffen zu werden, abgibt, so konnte auch im vorliegenden Falle durch die gleiche Behandlung bewirkt werden, daß das nach der Reduktion im Schiffchen als zusammenhängendes lockeres Stäbchen von hellgrauer Farbe zurückbleibende Metall nach dem Erkalten im Kohlensäurestrom und Vertreiben der Kohlensäure durch reine, trockene Luft absolut rein und frei von irgend welchen Gasen war. Nachdem so das Schiffchen im Kohlensäurestrome nochmals erhitzt worden war, wurde zum Erkalten eine Stunde lang Kohlensäure durch die Röhre geleitet, dann die Kohlensäure durch reine, trockene Luft vertrieben, das Schiffchen aus der Röhre in das luftdicht verschlossene Wägeröhrchen übergeführt, zwei Stunden im Wägezimmer belassen und schließlich gewogen. Dieser Prozeß des Erhitzens im Wasserstoff- bezw. Kohlensäurestrom wurde so oft wiederholt, bis Gewichtskonstanz eingetreten war, was zumeist schon mit der 3. und 4. Wägung erreicht wurde.

Schließlich wurde das Schiffchen mit der reduzierten Substanz im Sprengelschen Vakuum erhitzt, ohne daß das Gewicht sich verändert hätte.

Nachdem nun alles, was zur Beurteilung der von uns gewählten analytischen Methode von Wichtigkeit ist, in kurzen Zügen mitgeteilt worden ist, folgen die gefundenen Werte, auf deren Diskussion wir uns jedoch nicht eher einlassen möchten, bis weitere Untersuchungen, die im hiesigen Laboratorium im Gange sind, die Frage endgültig entscheiden.

Nr.	Angewandte Substanz in g	Gefunden Rhodium in g	Verlust $= (NH_3)_5Cl_3$ in g	Gefunden % Rh.	Atomgewicht
1	1,60574	0,56124	1,04450	34,951	102,906
2	1,67310	0,58492	1,08818	34,960	102,943
3	1,30182	0,45507	0,84675	34,956	102,925
	4,58066	1,60123	2,97943	Mittel 34,956	Mittel 102,92


e.
← CO_2.

Über Wirbelsäulenperkussion.

Von Oskar de la Camp.

Aus dem pharmakologisch-poliklinischen Institut der Universität Erlangen.

Vorgetragen in der Sitzung vom 8. Juli 1907.

Während die Perkussionsmethodik am Thorax selbst allseitig ausgebildet ist, während man auch hinter dem Sternum, als solidem Knochen, lufthaltige Organe von luftleeren perkussorisch abzugrenzen gelernt hat, ist von der Perkussion des Strebepfeilers des Brustkorbes, der Wirbelsäule selbst, bisher wenig die Rede gewesen.

In neuerer Zeit haben einige Autoren allerdings dem Wert der Wirbelsäulenperkussion das Wort geredet. Hier sind zu nennen vor allem Ewart, Rauchfuß, Hamburger und besonders v. Koranyi. — Doch liegen auch recht alte Beobachtungen vor:

> Skoda übersetzt Auenbruggers „Idem sonus per tractum spinae dorsi observatur" mit: „Derselbe Ton ergibt sich längs der Wirbelsäule."

Diese Übersetzung erscheint nicht gerechtfertigt; Auenbrugger meint offenbar, nachdem er den Schall an den Seiten des Brustkorbes besprochen und den dumpf schallenden Bezirk der Herzdämpfung hinter dem Sternum erwähnt hat, mit dem letzten Satz die Perkussion der Wirbelsäule selbst. — Ferner äußert sich Piorry ausführlicher über die direkte Perkussion der Wirbelsäule.

Den Wert der Wirbelsäulenperkussion möchte ich an zwei Beispielen demonstrieren: 1. an der perkussorischen Darstellung vergrößerter mediastinaler Drüsen; 2. an den Dämpfungsverhältnissen pleuritischer Ergüsse, welche der Wirbelsäule sich anlagern.

1. Kombination der vielfachen anderweitigen Symptome einer Anschwellung der Drüsen im Thoraxinnern (Abmagerung, Temperaturbewegungen, skrophulöser Habitus, sonstige Drüsenschwellungen, positive Tuberkulinreaktion, Druckschmerz, Vagushusten, Spinalgie, Neissers Sondierungsmethode, Röntgenuntersuchung) gestattet intra vitam nicht selten eine sichere Diagnose. Solche Fälle wurden in erster Linie zur Bewertung der Wirbelsäulenperkussion herangezogen. — Die Wirbelsäulennähe der im Bifurkationsknie liegenden Drüsen kann ich Ihnen unter Bezugnahme auf die Thoraxquerschnitte im Toldtschen Atlas und auf eigene Röntgenuntersuchungen an Frontalserienschnitten durch Gefrierleichen demonstrieren.

Bezüglich der Perkussionstechnik und -befunde an der normalen Brustwirbelsäule schließe ich mich den v. Koranyischen Befunden fast ausschließlich an. Daß die einzelnen auf ihren Dornfortsatz perkutierten Wirbel als Plessimeter wirken, unbeschadet der schrägen Perkussionsrichtung, kann ich Ihnen durch Darstellung der absoluten und relativen Herzdämpfung bei einem erwachsenen Jungen zeigen. (Demonstration.) — Im Gefüge der Wirbelsäule behält jeder Wirbel seine perkussorische Selbständigkeit, so daß in der Tat die vor der in kaudal zunehmender Weise zwischen die hinteren Lungenränder eingefalzten Brustwirbelsäule liegenden Organe maßgeblich werden.

Beweis: 1. Der Wintrichsche Schallwechsel (Trachea) bei starker Perkussion der oberen Brustwirbelsäule, einmal bei geöffnetem, das andere Mal bei geschlossenem Mund (und Nase).

2. Die Dämpfung auf dem 8. und 9. Brustwirbel (l. Vorhofsdämpfung) bei Mitralfehlern.

3. Vorführung von Kindern aus der Kinderklinik und Poliklinik mit geschwellten Mediastinaldrüsen.

Die Schwingungsverhältnisse der Wirbelsäule kommen nun auch für die Entstehung des sogenannten paravertebralen Dreiecks bei einem nicht zu geringfügigen Pleuraerguß in Frage.

Es gibt nur einen wagerecht stehenden, bei Lagewechsel unmittelbar beweglichen Ergußspiegel im Pleuraraum, nämlich denjenigen bei gleichzeitiger Gegenwart von Luft. — Die größeren entzündlichen Ergüsse zeigen häufig eine vielfach schon beschriebene Form ihres Oberflächenspiegels in dem Sinne, daß das Exsudat neben der Wirbelsäule tiefer steht als in der

Skapularlinie, dann nach seitlich, resp. vorn steil abfällt (Ellis-Damoiseausche Kurve). So entsteht auf der Ergußseite ein minder dumpf (tympanitisch) schallender, manchmal geradezu dreieckiger Bezirk (Garland, Rauchfuß, Kraus, Krönig u. a.). Auch auf der anderen Seite resultiert ein noch weniger dumpf schallender paravertebraler Streifen durch Verdrängung des Mediastinums (v. Koranyi, Grocco, Rauchfuß) unter gleichzeitiger Anteilnahme der Wirbelsäule im Sinne eines auf die Ergußseite und die gesunde Seite übergreifenden Plessimeters (Hamburger).

Die einschlägigen Verhältnisse möchte ich Ihnen an Röntgenbildern und den Frontalserienschnitten durch eine Gefrierleiche mit Pleuraexsudat unter Bezugnahme auf poliklinische Beobachtungen an Lebenden demonstrieren.

Über die Koagulationsgeschwindigkeit wässriger Gelatinelösungen.

Von Paul Lampe.

Aus dem physikalischen Institut der Universität Erlangen.

Eingegangen am 27. Juli 1907.

Die Lösungen von kolloidalen Körpern kann man in zwei Gruppen einteilen. Bei den einen tritt ein Gerinnen ein, bei den anderen nicht. Zu den ersteren gehören die Gelatinelösungen. Über den Verlauf des Erstarrungsprozesses liegt schon eine Reihe von Untersuchungen vor. Speziell wurde der Einfluß, den bestimmte Zusätze hervorrufen, untersucht. Die früher verwendeten Methoden zur Bestimmung des Erstarrungsverlaufes sind folgende: es wird z. B. der Zeitpunkt bestimmt, bei dem ein Thermometer oder ein Glasstab von der gerinnenden Substanz festgehalten wird oder Quecksilbertropfen nicht mehr durch die betreffende Substanz durchfallen. Da der Schmelzpunkt bei den Kolloiden nicht wohl definiert ist, so sind diese Messungen ungenau. Einer anderen Methode, die auch nicht genaue Resultate liefern kann (es wird nämlich der Zeitpunkt bestimmt, bei dem kein Ausfließen der koagulierenden Substanz beim Stürzen eines Gefäßes eintritt) bedienen sich Moerner[1]) und nach ihm S. Levites[2]) zu eingehenden Untersuchungen. Auch diese Methode benützt keinen scharf definierten Zustand der Gelatinelösung. Ausführliche Messungen über Erstarrungserscheinungen von Gelatinelösungen sind weiter von P. von Schroeder[3]) angestellt worden. P. von Schroeder

---

[1]) Moerner. Zeitschr. f. physiol. Chemie. 1899.

[2]) S. Levites. Journ. d. russ. phys. chem. Ges. **34**, 110—119. 1902. **35**, 253—263. 1903. **36**, 401—417. 1904. Vergl. Beibl. z. d. Ann. d. Phys. **28**, 1121. 1904

[3]) P. von Schroeder. Zeitschr. f. phys. Chemie **45**, 75. 1903.

hat eine wohl definierte physikalische Eigenschaft wässriger Gelatinelösungen verwendet, nämlich die innere Reibung. Zur Beobachtung des zeitlichen Verlaufs des Koagulationsprozesses bei konstanter Temperatur ist seine Methode nur in sehr beschränktem Maße verwendbar, da von dem Moment des Erstarrens ab seine Methode versagt, während der Koagulationsprozeß mit dem Erstarren keineswegs beendet ist. Weiterhin ist seine Methode nur für sehr verdünnte Lösungen brauchbar.

R. Reiger [1]) hat auf die Verwendbarkeit des Scherungsmoduls zur Bestimmung der Koagulationsgeschwindigkeit hingewiesen. Zur Bestimmung des letzteren eignet sich eine statische Methode von Th. Schwedoff [2]) und eine von R. Reiger angegebene „dynamische" Methode. Letztere ist vor allem im Anfangsstadium brauchbar.

In der nachfolgenden Arbeit soll der Einfluß der Konzentration der Gelatinelösung und der Einfluß von Zusätzen verschiedener Salze, Säuren, Basen zu derselben auf die Koagulationsgeschwindigkeit bestimmt werden. Da zunächst von einer eingehenden Untersuchung des Anfangsstadiums der Koagulation abgesehen wurde, so wurde zu den im folgenden mitgeteilten Beobachtungen die statische Methode von Schwedoff gewählt [3]).

Da Vorversuche, die mit Gelatinelösungen von demselben Prozentgehalt an Gelatine bei verschiedenen Temperaturen angestellt wurden, zeigten, daß der Scherungsmodul in hohem Maße von der Temperatur abhängt, so wurden die Versuche in einem Raum von konstanter Temperatur durchgeführt. Die mittlere Temperatur desselben bei den verschiedenen Versuchen gibt die auf S. 56 folgende Tabelle wieder.

Bei der Herstellung der Lösungen wurde Rücksicht darauf genommen, daß sie sämtlich möglichst dieselbe (thermische) Vorgeschichte erhielten, deren Einfluß auf die elastischen Eigenschaften koagulierter wässriger Gelatinelösungen von E. Fraas [4]) und P. von Schroeder [5]) untersucht worden ist.

---

[1]) R. Reiger. Sitzungsberichte der phys.-med. Soz. in Erlangen 38, 252. 1906.

[2]) Th. Schwedoff. Journ. d. Phys., 8, 341. 1889 u. 9, 34. 1890.

[3]) Vergl. hierzu R. Reiger a. a. O. S. 253.

[4]) E. Fraas. Wied. Ann. 53, 1074. 1894.

[5]) P. von Schroeder a. a. O.

Versuchsreihe	mittlere Temperatur
I.	6,0°
II.	6,0°
III.	7,1°
IV.	6,6°
V.	6,8°
VI.	7,0°
VII.	7,2°

Die von mir verwendeten Aufhängungsdrähte besaßen eine Direktionskraft, welche innerhalb der Grenzen $3{,}206 \cdot 10^6 - 1{,}887 \cdot 10^5$ Erg lag. Zunächst seien im folgenden die zeitlichen Änderungen des Scherungsmoduls mitgeteilt.

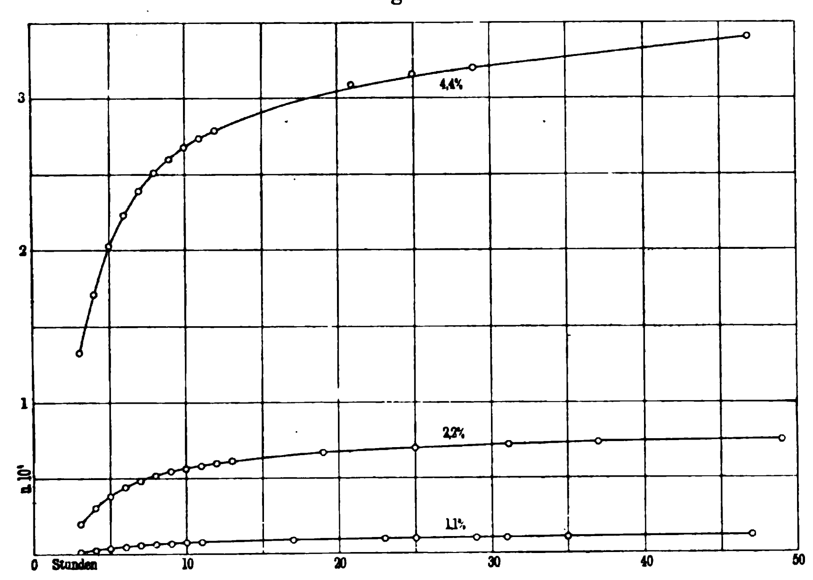
Beobachtungen des Einflusses der Konzentration und Beimengungen auf die zeitliche Änderung des Scherungsmoduls.

1. Einfluſs der Konzentration.

Um den Einfluß der Konzentration auf die zeitliche Änderung des Scherungsmoduls zu bestimmen, wurden 1 %, 2 % und 4 % Gelatinelösungen untersucht. Am Ende des Versuches wurde eine genaue Bestimmung der Konzentration durch Analyse vorgenommen. Dazu wurden kleine, dünne Scheibchen aus der koagulierten Lösung herausgeschnitten, auf ein Uhrglas gebracht und möglichst rasch gewogen. Hierauf wurden die Scheibchen im Exsikkator getrocknet, bis sich das Gewicht nicht änderte. Die Abhängigkeit des Scherungsmoduls von der Zeit geben die folgenden Tabellen, in denen die 1. Kolumne die nach dem Gießen der Lösung verstrichene Zeit t in Stunden und die 2. Kolumne den Scherungsmodul n in kg/mm² gibt.

I. Versuchsreihe.

Figur 1.



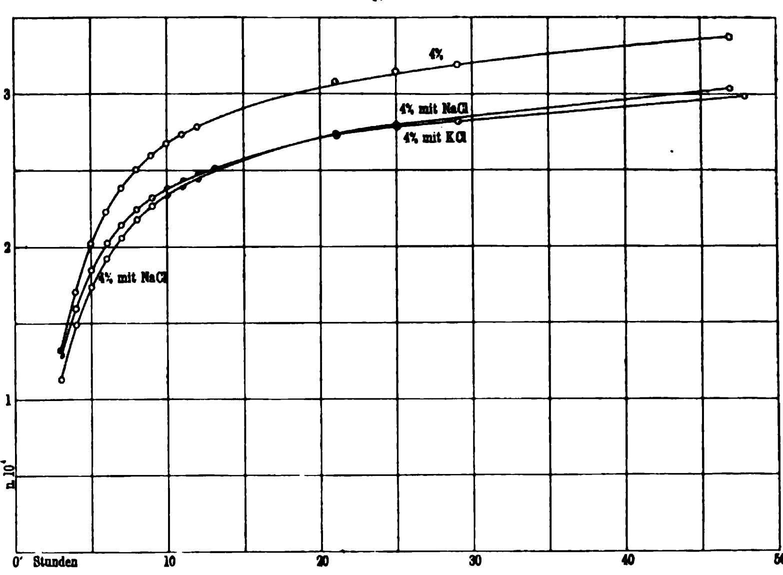
Konzentration 1,128		Konzentration 2,189		Konzentration 4,434	
t	n . 10⁵	t	n . 10⁴	t	n . 10⁴
1h	0,007	1h	0,010	1h	0,161
2h	0,046	2h 2'	0,073	2h 2'	0,760
3h	0,145	3h	0,199	3h	1,325
4h	0,283	4h	0,303	4h	1,707
5h	0,402	5h	0,382	4h 58'	2,022
6h	0,491	6h	0,440	6h	2,229
7h 1'	0,575	7h	0,483	7h	2,386
8h	0,636	8h	0,517	8h	2,505
9h	0,685	9h	0,542	9h	2,599
10h	0,728	10h	0,561	10h 1'	2,675
11h	0,767	11h 2'	0,579	11h 1'	2,733
17h 2'	0,911	12h	0,596	12h 1'	2,780
23h 1'	0,982	13h 1'	0,610	20h	3,070
25h 1'	0,994	19h	0,663	25h	3,148
29h 1'	1,022	25h 3'	0,693	28h	3,181
31h	1,035	31h 10'	0,713	45h 54'	3,376
35h	1,062	37h	0,728	70h 38'	3,537
47h	1,130	49h	0,753		
59h	1,225	73h	0,792		
61h 1'	1,226				

2. Einflufs von verschiedenen Beimengungen.

In den folgenden Untersuchungen wurden zunächst die Zusätze so gewählt, daß sich $^1/_{10}$ Grammmolekül in einem Liter der Gelatinelösung (4%) befand[1]. Je 3 Lösungen wurden gleichzeitig hergestellt, um dieselbe thermische Vorgeschichte zu erzielen. Ein Versuch mit einer 4prozentigen Gelatinelösung wurde stets gleichzeitig mit durchgeführt. Den Einfluß der einzelnen Salze, Basen und Säuren geben die folgenden Tabellen. Die Anordnung der Tabellen ist in der Weise getroffen, daß stets die Versuche der Reihe nach aufgeführt sind, wie sie zeitlich aufeinander folgten.

II. Versuchsreihe.

Figur 2.

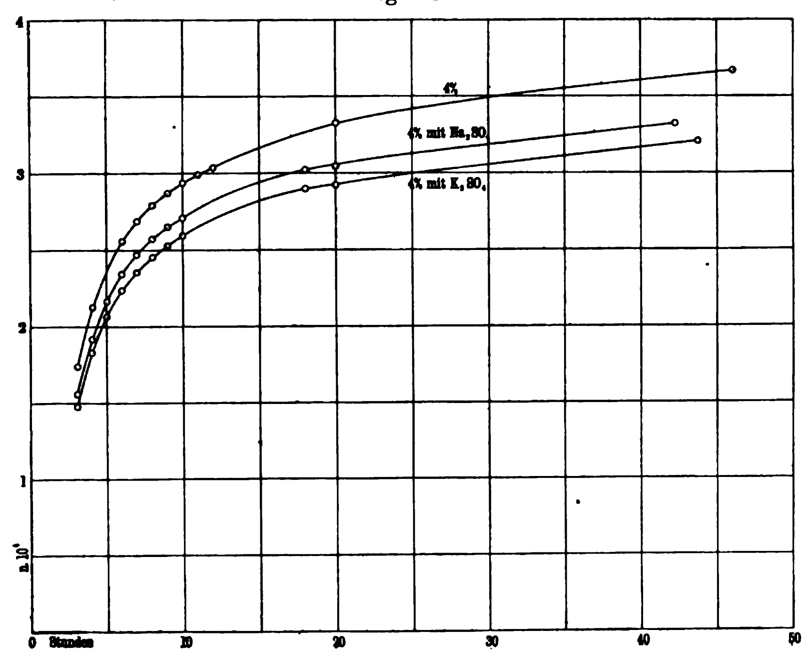


[1]) Versuche über den Einfluß der Konzentration der Zusätze sollen später mitgeteilt werden.

4 °/₀ Gelatine		KCl		NaCl	
t	$n.10^4$	t	$n.10^4$	t	$n.10^4$
1^h	0,161	1^h	0,234	$1^h\ 2'$	0,167
$2^h\ 2'$	0,760	2^h	0,796	$2^h\ 2'$	0,652
3^h	1,325	$3^h\ 3'$	1,292	$3^h\ 2'$	1,133
4^h	1,707	$4^h\ 1'$	1,626	$4^h\ 2'$	1,490
$4^h\ 58'$	2,022	$5^h\ 4'$	1,847	$5^h\ 2'$	1,739
6^h	2,229	$6^h\ 8'$	2,029	$6^h\ 2'$	1,922
7^h	2,386	$7^h\ 3'$	2,142	$7^h\ 2'$	2,060
8^h	2,505	$8^h\ 3'$	2,243	$8^h\ 2'$	2,180
9^h	2,599	$9^h\ 4'$	2,321	$9^h\ 2'$	2,268
$10^h\ 1'$	2,675	$10^h\ 4'$	2,380	$10^h\ 2'$	2,343
$11^h\ 1'$	2,733	$11^h\ 6'$	2,434	$11^h\ 2'$	2,401
$12^h\ 1'$	2,780	$12^h\ 4'$	2,470	$12^h\ 2'$	2,448
25^h	3,148	$13^h\ 7'$	2,512	$21^h\ 2'$	2,740
28^h	3,181	$21^h\ 6'$	2,726	25^h	2,799
$45^h\ 54'$	3,376	$25^h\ 5'$	2,783	$47^h\ 2'$	3,034
$70^h\ 38'$	3,537	$29^h\ 5'$	2,821		
		48^h	2,986		
		$71^h\ 41'$	3,133		

III. Versuchsreihe.

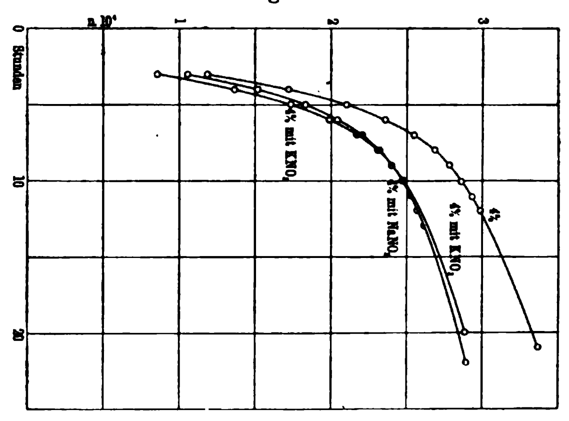
Figur 3.



4 % Gelatine		Na_2SO_4		K_2SO_4	
t	n.10⁴	t	n.10⁴	t	n.10⁴
1h 1'	0,381	1h	0,361	1h	0,303
2h 1'	0,959	2h	1,031	2h	0,970
3h 1'	1,742	3h	1,561	3h	1,478
4h 1'	2,129	4h	1,921	4h	1,832
6h 3'	2,562	5h 1'	2,168	5h	2,068
7h 1'	2,692	6h	2,340	6h	2,238
8h 1'	2,795	7h	2,471	7h	2,359
9h 1'	2,874	8h	2,576	8h	2,457
10h 2'	2,941	9h	2,654	9h	2,533
11h 1'	2,992	10h	2,711	10h	2,599
12h 1'	3,039	18h	3,027	18h	2,901
20h 3'	3,330	20h 2'	3,048	20h 2'	2,938
45h 54'	3,665	42h 11'	3,318	43h 47'	3,204

IV. Versuchsreihe.

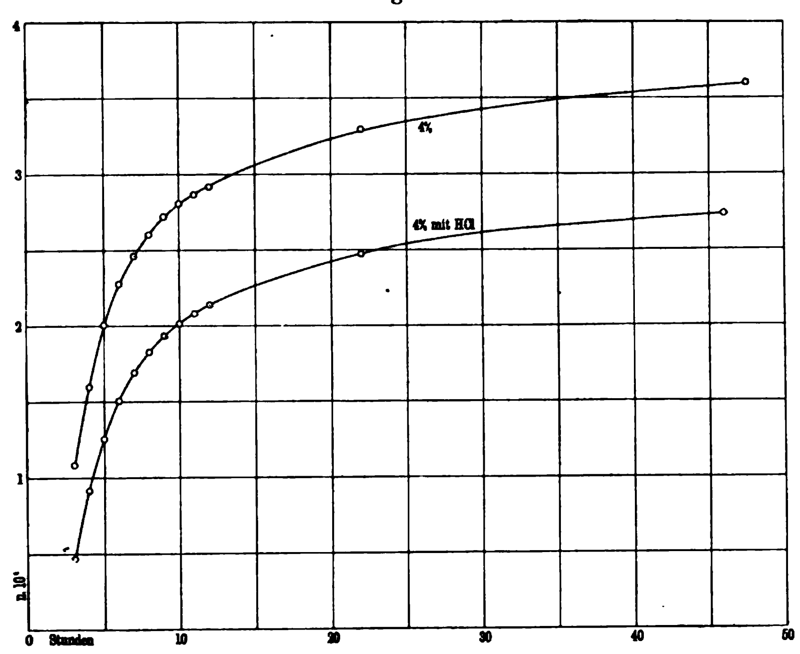
Figur 4.



4 % Gelatine		KNO_3		$NaNO_3$	
t	n.10⁴	t	n.10⁴	t	n.10⁴
1h 4'	0,079	1h	0,040	1h	0,088
2h	0,455	2h	0,256	2h 2'	0,460
3h 1'	1,187	3h	0,856	3h	1,057
4h 1'	1,720	4h	1,364	4h	1,519
5h 2'	2,104	5h	1,733	5h 1'	1,832
6h 1'	2,359	6h	1,989	6h 1'	2,044
7h 2'	2,548	7h 2'	2,172	7h 1'	2,206
8h 2'	2,687	8h 1'	2,301	8h 1'	2,316
9h 3'	2,783	9h 1'	2,387	9h 1'	2,403
10h 6'	2,859	10h	2,475	10h 1'	2,473
11h 6'	2,932	20h 15'	2,882	11h	2,526
12h 2'	2,987			12h	2,567
21h 2'	3,367			22h	2,893

V. Versuchsreihe.

Figur 5.

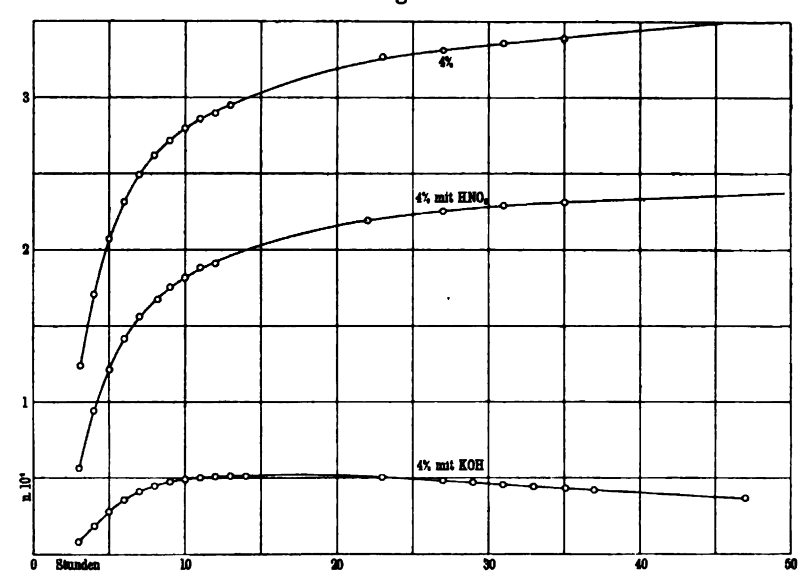


4 °/₀ Gelatine		4 °/₀ Gelatine		HCl [1])		HCl	
t	n.10⁴	t	n.10⁴	t	n.10⁴	t	n.10⁴
1h	0,076	8h 1'	2,603	1h 3'	0,015	8h	1,830
1h 35'	0,208	9h 1'	2,721	2h 5'	0,130	9h	1,940
2h 37'	0,824	10h 1'	2,807	3h 1'	0,468	10h	2,020
3h	1,084	11h	2,868	4h 1'	0,916	11h 1'	2,083
4h 1'	1,600	12h 1'	2,915	5h 1'	1,257	12h	2,142
5h	2,011	22h 2'	3,296	6h 1'	1,510	22h	2,473
6h 2'	2,280	47h 32'	3,599	7h 1'	1,694	46h 53'	2,735
7h 1'	2,464						

[1]) Die Lösung war nicht genau $^1/_{10}$ norm., sondern 0,1022 norm.

VI. Versuchsreihe.

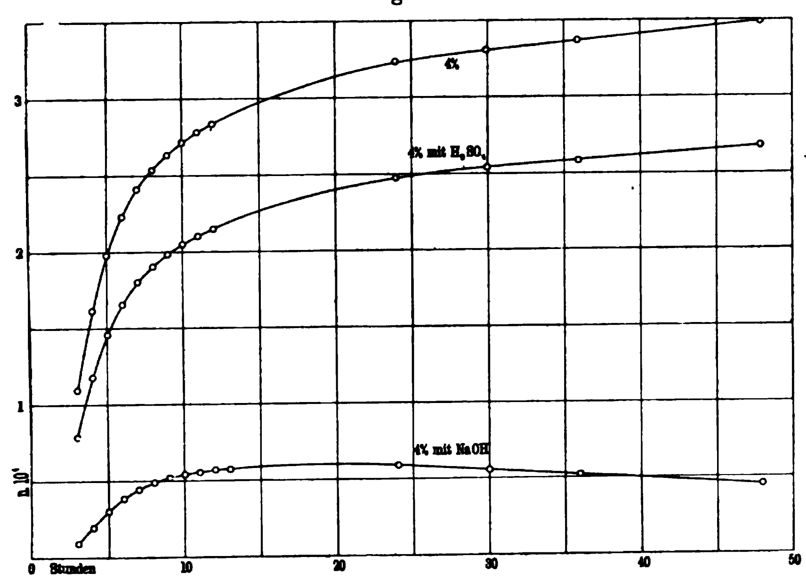
Figur 6.



4 °/₀ Gelatine		KOH		HNO_3	
t	n.10⁴	t	n.10⁵	t	n.10⁴
1h	0,072	1h	0,080	1h	0,026
2h	0,478	2h 2'	0,340	2h 11'	0,223
3h 6'	1,240	3h	0,820	3h	0,566
4h	1,710	4h 3'	1,862	4h	0,945
5h	2,073	5h	2,807	5h	1,219
6h	2,317	6h	3,565	6h	1,419
7h	2,496	7h	4,115	7h	1,562
8h	2,621	8h	4,502	8h 12'	1,677
9h	2,718	9h	4,753	8h 58'	1,759
10h	2,800	10h	4,937	10h	1,818
11h 1'	2,862	11h	5,054	11h	1,886
12h 1'	2,899	12h	5,123	12h	1,912
13h	2,951	13h	5,159	22h	2,195
23h	3,270	14h	5,164	23h 1'	2,208
27h 1'	3,312	23h	5,082	27h	2,255
31h	3,360	26h 57'	4,846	31h	2,281
35h	3,390	30h 58'	4,591	35h	2,314
47h	3,539	35h 5'	4,321	59h	2,411
		47h	3,687		
		95h	1,814		

VII. Versuchsreihe.

Figur 7.



4 °/₀ Gelatine		NaOH		H_2SO_4	
t	n . 10⁴	t	n . 10⁴	t	n . 10⁴
1h	0,066	1h	0 007	1h	0,057
2h	0,418	2h	0,037	2h 8'	0,424
3h	1,099	3h	0,093	3h	0,790
4h	1,617	4h	0,196	4h	1,181
5h	1,980	5h	0,302	5h 1'	1,460
6h	2,233	6h	0,388	6h	1,658
7h	2,412	7h	0,447	7h	1,803
8h	2,538	8h	0,492	8h 1'	1,907
9h	2,635	9h	0,523	9h	1,988
10h	2,716	10h	0,544	10h	2,052
11h	2,781	11h	0,558	11h	2,104
12h	2,837	12h	0,572	12h	2,152
24h	3,236	13h	0,576	24h	2,474
30h	3,304	24h	0,591	30h	2,541
36h	3,370	30h	0,558	36h	2,584
48h	3,490	36h	0,523	48h	2,677
2,5 Tage	3,568	48h	0,454	2,5 Tage	2,700
3,0 Tage	3,627	2,5 Tage	0,391	3,0 Tage	2,778
		3,0 Tage	0,335		

Verlauf des Koagulationsprozesses.

Welche Vorstellung man sich auch von dem Koagulationsprozeß machen mag, so haben wir es jedenfalls hier mit einem Vorgang zu tun, bei dem eine Umwandlung der gegebenen Lösung in einen anderen Zustand stattfindet[1]. Nach R. Reiger[2]) ist der Untersuchung des hier stattfindenden Reaktionsverlaufes die zeitliche Änderung des Scherungsmoduls zugrunde gelegt. In welcher Weise jedoch der Scherungmodul von der bei dem Prozeß umgewandelten Menge abhängt, ist nicht bekannt. Zunächst kann man wohl die Annahme machen, daß die umgesetzte Menge proportional dem Scherungsmodul d. h. proportional n ist. A. Leick[3]) findet bei Untersuchungen über die Elastizität koagulierter wässriger Gelatinelösungen für die Konzentrationen zwischen 10% und 40%, daß E/c^2 angenähert eine Konstante ist, speziell für seine niedrigeren Konzentrationen, wobei E den Modul der Dehnung und c die Konzentration bedeutet. Für die Werte der Scherungsmoduln nach ca. 47 Stunden ist bei der 2% und 4% Gelatinelösung die von Leick gegebene Beziehung gültig. Dagegen finde ich bei der Konzentration 1% eine Abweichung. Ebenfalls ergibt die Rechnung, daß auch für noch niedrigere Konzentrationen, die von C. Rohloff und Shinjo[4]) untersucht worden sind, die Formel E/c^2 nicht gültig ist. Welche Beziehungen für diese niedrigeren Konzentrationen gelten, müssen erst weitere Untersuchungen zeigen. Jedenfalls gilt für ca. 4% Gelatinelösungen noch die Leick'sche Beziehung, und wir können deshalb noch die Annahme, daß die umgesetzte Menge proportional der Wurzel aus dem Scherungsmodul, d. h. proportinal $\sqrt{n}$ ist, den Berechnungen zugrunde legen. Die geringe Größe des Geschwindigkeitskoeffizienten einerseits und die Unkenntnis des Zeitpunktes des Beginnes der Koagulation andrerseits bedingen für eine Berechnung weitere Schwierigkeiten. Der erste Umstand macht sich darin geltend, daß auch nach sehr langer Zeit der beobachtete Wert des Sche-

[1]) Vergl. W. Pfeffer. Beibl. z. Wied. Ann. 2, 185. 1878; ferner G. Quincke. Autorreferat in d. Fortschr. d. Phys. im Jahre 1903, Bd. 59, I, 210.

[2]) R. Reiger a. a. O. S. 256.

[3]) A. Leick. Ann. d. Phys. 14, 139. 1904.

[4]) C. Rohloff und Shinjo. Phys. Zeitschr. 8, 442. 1907.

rungsmoduls von dem theoretisch für $t=\infty$ berechneten Endwert erheblich abweicht. Überdies treten dann Fäulniserscheinungen auf, wenn man die Beobachtungen auf sehr lange Zeit ausdehnt[1]).

Unter den oben erwähnten Annahmen wurde untersucht, ob eine unimolekulare, bimolekulare etc. Reaktion dem Koagulationsprozeß zu Grunde liegt, d. h. ob die Gleichungen $\frac{dx}{dt}=k(a-x)$ oder $\frac{dx}{dt}=k(a-x)^2$ erfüllt sind. Im folgenden sind als Beispiel einige Werte des aus den Formeln

$$a=\frac{x_2^2-x_1x_3}{2x_2-(x_1+x_3)} \text{ (unimolekulare Reaktion)}$$

und

$$a=\frac{x_2(x_1+x_3)-2x_1x_3}{2x_2-(x_1+x_3)} \text{ (bimolekulare Reaktion)}$$

berechneten Endwertes a gegeben, wobei $t_2-t_1=t_3-t_2=\tau$ und die x_1, x_2, x_3 die zu den Zeiten t_1, t_2, t_3 umgesetzten Mengen sind, resp. die diesen proportionalen $\frac{\delta}{\omega}$ oder $\sqrt{\frac{\delta}{\omega}}$ je nach der Annahme, die wir zu Grunde legen.

I. $x=\frac{\delta}{\omega}$.

a) Beobachtete Werte.

x_1	x_3	x_5	x_7	x_9	x_{11}	beobachteter Endwert [nach 6 Tagen]	τ
1,511	3,532	4,205	4,566	4,794	4,965	6,304	4^h

b) Berechnete Endwerte a.

Endwert berechnet aus	a unimolekulare Reaktion	a bimolekulare Reaktion
x_1 x_3 x_5	4,54	5,55
x_3 x_5 x_7	4,99	5,76
x_5 x_7 x_9	5,19	5,80
x_7 x_9 x_{11}	5,43	6,05

[1]) Vergleiche hierzu wie zu dem folgenden R. Reiger a. a. O. S. 258.

$$\text{II.}\quad x = \sqrt{\frac{\delta}{\omega}}.$$

a) Beobachtete Werte.

Diese Werte sind dieselben wie unter I, so daß also

x_1	x_3	x_5	x_7	x_9	x_{11}	beobachteter Endwert	τ
1,229	1,879	2,051	2,137	2,190	2,228	2,510	4h

b) Berechnete Endwerte a

Endwert berechnet aus	a unimolekulare Reaktion	a bimolekulare Reaktion
x_1 x_3 x_5	2,115	2,349
x_3 x_5 x_7	2,198	2,366
x_5 x_7 x_9	2,303	2,497
x_7 x_9 x_{11}	2,336	2,447 [1]

Aus diesen Tabellen ergibt sich, daß weder die Formel einer unimolekularen noch einer bimolekularen Reaktion den Vorgang wiederzugeben vermag. Der Wert a wächst mit der Zeit, der aus den Anfangswerten berechnete Wert ist kleiner als die später beobachteten Werte.

Dies tritt noch deutlicher hervor, wenn man eine direkte Berechnung des Geschwindigkeitskoeffizienten k ausführt. Es

Beobachtete Werte		k m	Beobachtete Werte		k m
nach 3 Stunden:	1,0999		nach 2 Tagen:	3,490	
„ 6 „	2,233	0,180	„ 5 „	3,761	0,0048
„ 9 „	2,635		„ 8 „	3,887	
nach 6 Stunden:	2,233		nach 5 Tagen:	3,761	
„ 12 „	2,837	0,070	„ 8 „	3,887	0,00223
„ 18 „	3,086		„ 11 „	3,975	
nach 18 Stunden:	3,086				
„ 27 „	3,278	0,037			
„ 36 „	3,370				

[1]) Aus dieser Zahl kann nichts geschlossen werden, da die Differenzen zu klein sind und infolgedessen die Versuchsfehler zu sehr in Betracht kommen.

seien z. B. für einen Versuch (siehe die vorstehende Tabelle) die Änderung des Geschwindigkeitskoeffizienten unter der Annahme einer unimolekularen Reaktion und, daß die umgesetzte Menge proportional der Wurzel aus dem Scherungsmodul ist, mitgeteilt, wobei m den Modul der Briggischen Logarithmen bedeutet und die Einheit der Zeit die Stunde ist.

Diese Abnahme des Geschwindigkeitskoeffizienten mit der Zeit läßt vermuten, daß wir es eventuell mit einer verzögerten Reaktion zu tun haben. Legen wir diese Annahme zugrunde, so läßt sich der Einfluß verschiedener Zusätze auf den Geschwindigkeitskoeffizienten bestimmen. Dabei soll von vornherein auf die Behandlung des Reaktionsverlaufs bei den Zusätzen von Na OH und KOH verzichtet werden, da hier die Versuche zeigen, daß außer der Koagulation noch eine Zersetzung stattfindet, infolge der die Koagulation im Laufe der Zeit vollständig vernichtet wird.

Die folgenden Tabellen geben die berechneten Werte für die verschiedenen Versuchsreihen unter der Annahme einer uni-

Versuchsreihe	Prozentgehalt an Gelatine	Zusatz	Berechnete Werte von k m			
			x prop. n.		x prop. $\sqrt{n}$.	
			a)	b)	a)	b)
I	1,128	—	0,084	0,071	0,133	0,082
I	2,189	—	0,124	0,068	0,158	0,075
I	4,434	—	0,129	0,067	0,153	0,072
II	4	—	0,129	0,067	0,153	0,072
II	4	NaCl	0,116	0,064	0,140	0,072
II	4	KCl	0,124	0,065	0,145	0,070
III	4	—	0,140	0,063	0,157	0,066
III	4	Na_2SO_4	0,132	0,062	0,150	0,067
III	4	K_2SO_4	0,137	0,063	0,155	0,068
IV	4	—	0,147	0,062	0,175	0,068
IV	4	KNO_3	0,151	0,069	0,186	0,075
IV	4	$NaNO_3$	0,146	0,065	0,174	0,071
V	4	—	0,144	0,063	0,178	0,069
V	4	HCl	0,128	0,075	0,177	0,083
VI	4	—	0,143	0,075	0,170	0,080
VI	4	HNO_3	0,133	0,072	0,171	0,079
VII	4	—	0,150	0,069	0,180	0,070
VII	4	H_2SO_4	0,140	0,069	0,171	0,075

molekularen Reaktion, wobei unter a) die Werte berechnet sind aus den nach 3, 6, 9 Stunden und unter b) aus den nach 6, 12, 18 Stunden beobachteten Werten. Dabei ist „m" der Modul der Briggischen Logarithmen.

Vergleichen wir die in der Tabelle gefundenen Werte für k m, so zeigt sich, daß die Werte, die jeweils denselben Zeitintervallen und daher demselben Koagulationszustand entsprechen, für alle Zusätze und Konzentrationen konstant sind, speziell für die Annahme, daß die umgesetzte Menge proportional $\sqrt{n}$ ist[1]). Allgemein zeigen die Versuchsreihen I, II, III etwas niedrigere Werte als die Versuchsreihen IV, V, VI, VII. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß zu den letzteren Versuchsreihen eine andere Gelatinesendung von den deutschen Gelatinewerken in Höchst am Main benützt wurde und diese eine etwas andere Zusammensetzung hatte.

Wir kommen somit zu dem einfachen Resultat:

Konzentration und Zusätze beeinflussen den Scherungsmodul, dagegen ist der Geschwindigkeitskoeffizient des Koagulationsprozesses innerhalb weiter Grenzen von der Konzentration und von Zusätzen von Säuren und Salzen unabhängig.

Der Versuch, welcher, wie bereits erwähnt, mit Gelatinelösungen von demselben Prozentgehalt bei verschiedenen Temperaturen angestellt worden ist, zeigt ebenfalls eine Unabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten von der Temperatur, dagegen eine Abhängigkeit des Scherungsmoduls von derselben. Doch soll auf diese Versuche zunächst nicht näher eingegangen werden, da sie nur Vorversuche sind und es mir mit meinen bis jetzt verwendeten Hülfsmitteln nicht gelungen ist, die höhere Temperatur mehrere Tage lang konstant zu halten.

S. Levites[2]) findet bei seinen Untersuchungen eine Abhängigkeit der Koagulation von Konzentration und Zusätzen. Wie bereits erwähnt, legt er seinen Messungen denjenigen Zeitpunkt zugrunde, bei dem kein Ausfließen der koagulierenden

---

[1]) Eine Ausnahme zeigt nur die 1. Reihe. Dies rührt wohl daher, daß der Endwert nicht mehr der Beziehung $\frac{E}{c^2} = \text{const.}$ genügt, und daß man daher diese Annahme über die umgesetzte Menge nicht machen darf.

[2]) S. Levites, a. a. O.

Substanz beim Stürzen eines Gefäßes eintritt, und nennt die Koagulation einer Gelatinelösung mit Zusatz beschleunigt resp. verzögert, je nachdem die koagulierende Substanz den eben erwähnten Zeitpunkt früher oder später erreicht als eine reine Gelatinelösung von derselben Konzentration. Dieser Zeitpunkt hängt aber wesentlich von den elastischen Eigenschaften der Gelatinelösung [Scherungsmodul und speziell Elastizitätsgrenze] ab und muß daher wie diese eine Abhängigkeit von Zusätzen wie auch von Konzentration und Temperatur zeigen. Ebenso führt P. von Schroeder keine Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten durch[1]), sondern er bestimmt das Erstarrungsvermögen, für welches er als Maß $\Delta R/\Delta t$ einführt, wobei ΔR die Differenz der Reibungskoeffizienten zu verschiedenen Zeiten und Δt die betreffende Zeitdifferenz ist. Da aber der Reibungskoeffizient der Gelatinelösungen eine Funktion von Konzentration, Temperatur und Zusätzen ist, so ist $\Delta R/\Delta t$ wiederum ein Ausdruck, der von diesen drei Größen abhängt; v. Schroeder muß also eine Abhängigkeit der Koagulation von diesen drei Größen finden.

Mit weiteren Versuchen über die Frage der Koagulationsgeschwindigkeit bin ich beschäftigt.

Erlangen, Physikalisches Institut, Juli 1907.

---

[1]) Wenigstens nicht für den Prozeß der eigentlichen Koagulation. Seine Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten beziehen sich auf den von ihm als „Verseifung" bezeichneten Prozeß, der speziell unter Einwirkung von langem Kochen eintritt. S. a. a. O.

Über die Emissionsspektra der Metalldämpfe von Kadmium und Zink in Entladungsröhren[1].

Von E. Wiedemann und A. Pospielow.

Aus dem physikalischen Institut der Universität Erlangen.

Im Anschluß an eine frühere Arbeit von E. Wiedemann und G. C. Schmidt[2]) wurden von dem einen von uns spektroskopische Untersuchungen an den Cd- und Zn-Dämpfen in Entladungsröhren angestellt. Die Hauptaufgabe der Untersuchungen war, die Unterschiede der Spektren in verschiedenen Teilen des Glimmstromes und die Bedingungen für das Auftreten der einzelnen Linien festzustellen. Die Untersuchungen wurden sowohl in Röhren mit inneren wie auch in Röhren mit äußeren Elektroden angestellt. Um ferner einige Anhaltspunkte bei den Untersuchungen verschiedener Teile des Glimmstromes im Sinne der Elektronentheorie zu erhalten, wurden Potentialmessungen in diesen Metalldämpfen ausgeführt. In der Tat zeigte sich, daß die Spektralerscheinungen bei den zu untersuchenden Metalldämpfen mit den Potentialgefällen längs des Entladungsrohres in einem engen Zusammenhang stehen: im negativen Glimmlicht, wo die Geschwindigkeit der Elektronen am größten ist[3]), war das Spektrum linienreicher als das der positiven Säule.

---

[1]) Ausführliches siehe in der Inaugural-Dissertation A. Pospielow: Über die Emissionsspektra des negativen Glimmlicht und der positiven Säule bei Metalldämpfen von Cd und Zn. Erlangen 1907. Die Ausführung der vorliegenden Arbeit wurde durch die liebenswürdige Gewährung von Mitteln aus dem Elisabeth Thompson Fund in Boston wesentlich erleichtert, wofür auch hier bestens gedankt sei.

[2]) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt. Diese Sitzungsber. **27**, 136. 1897.

[3]) Beim Cd-Dampf war die Geschwindigkeit der Elektronen im negativen Glimmlicht ca. 300 Volt/cm.

Die folgenden vier Hauptstadien des Leuchtens in den Entladungsröhren sind zu unterscheiden:

1. Anfangsstadium bei relativ niedriger Temperatur, bei kleinen Dampfdrucken. Dieses Stadium des Leuchtens beim Cd-Dampf im Intervall von ca. 320°—390° C. (Temperatur des Ofens), beim Zn-Dampf bis ca. 500° C. zeigte meistens den normalen Kathodenfall. Die Farbenunterschiede sind wenig ausgesprochen.

2. Stadium der Schichtenbildung. Die Schichten der positiven Säule im Cd-Dampf sind grünblau mit rötlich-violettem Saum nach der Anode zu, im Zn-Dampf dagegen sind sie im ganzen rot gefärbt (mit bläulichem Saum).

3. Ungeschichtete positive Säule. Die ganze Entladung besteht aus zwei scharf voneinander getrennten Teilen, von fast gleicher Größe, aber sehr verschiedener Farbe. Das negative Glimmlicht beim Cd-Dampf zeigte rote Farbe, die positive Säule war zuerst grün, bei höherer Temperatur wurde sie blau und dann tiefblau. Ziemlich ähnliche Farben zeigte auch der Zn-Dampf in diesem Stadium des Leuchtens. Der Kathodenfall ist in diesem Stadium teils normal, teils aber anormal.

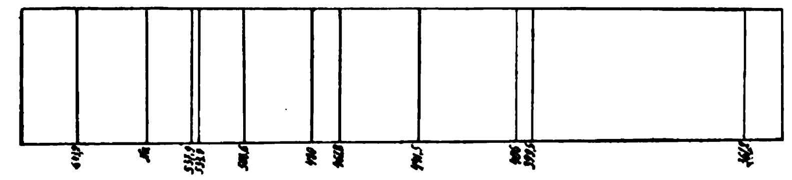
4. Oberhalb 550° C. beim Cd-Dampf und bei ca. 600° C. im Zn-Dampf zeigte sich die „Endform“ des Leuchtens, welche durch sehr starke Entwicklung des roten negativen Glimmlichts charakterisiert ist. Der roten Farbe des negativen Glimmlichts ist jetzt auch Gelb beigemischt (was durch die Na-Linie bedingt ist).

Der Kathodenfall ist nicht mehr normal.

Abbildungen der Spektra an verschiedenen Stellen geben die folgenden Figuren.

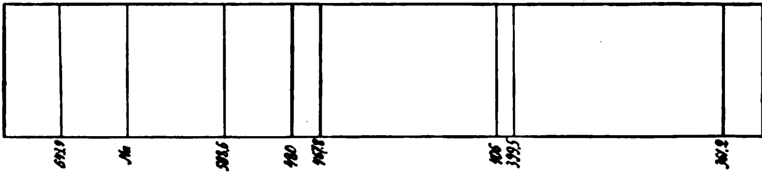
Kadmium.

A. Spektrum des negativen Glimmlichts.

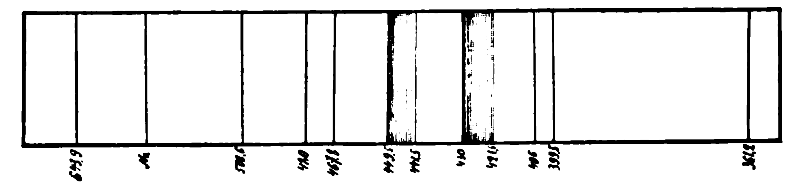




B. Spektrum der positiven Säule.



C. Dasselbe mit Banden.

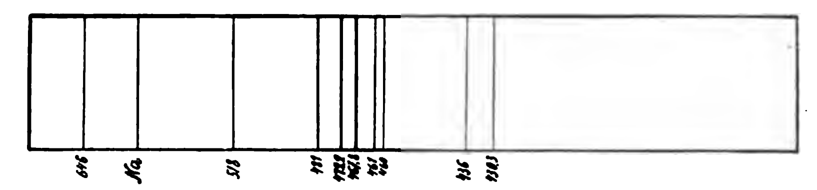


Zink.

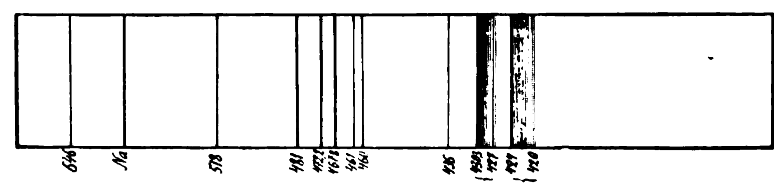
A. Spektrum des negativen Glimmlichts.



B. Spektrum der positiven Säule.



C. Dasselbe mit Banden.



Die Hauptresultate der Arbeit können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

1. Cd- und Zn-Dämpfe zeigen in der positiven Säule die Banden, die schon von E. Wiedemann und G. C. Schmidt beobachtet wurden.

2. Das Linienspektrum des negativen Glimmlichts bei diesen Metalldämpfen ist linienreicher als das Spektrum der positiven Säule.

3. Der normale Kathodenfall in Cd- und Zn-Dämpfen kommt, was zu beachten ist, nur bei kleinen Dampfdrucken vor und beträgt in Cd gegen Cd 303 Volt, in Zn gegen Zn 224 Volt.

4. Die Potentialgradienten in der positiven Säule nehmen mit steigender Stromstärke ab; mit steigendem Druck des Stickstoffs (ursprünglicher Füllung) wachsen die Gradienten.

Beiträge zur Geschichte der Naturwissenschaften. XI.

Von Eilhard Wiedemann.

Über *al Fârâbîs* Aufzählung der Wissenschaften (De Scientiis).

Die folgenden Seiten enthalten die Übersetzung eines Teiles eines Werkes von *al Fârâbî* nebst einer Besprechung desselben. Angeschlossen sind einige Ausführungen über die Einteilung der Wissenschaften. — Eine angenehme Pflicht ist es mir, auch an dieser Stelle Herrn Dr. A. A. Björnbo in Kopenhagen und Herrn Prof. Dr. Boll in Würzburg für ihre zahlreichen aus reichster Erfahrung entsprungenen Ratschläge in sprachlichen wie sachlichen Fragen den verbindlichsten Dank auszusprechen. Bei der Behandlung des Abschnittes über Musik hat mich Herr Prof. Collangettes in Beyrut unterstützt.

Unter den arabischen Philosophen nimmt *al Fârâbî*[1]) eine hervorragende Stellung ein; von den Kennern der islâmischen Philosophie wird seine Klarheit gerühmt; eine Reihe seiner Schriften ist auch schon publiziert.

Von *al Fârâbî* rührt eine kurze enzyklopädische Darstellung

---

[1]) Vgl. Brockelmann Bd. 1, S. 210. *Al Fârâbî* starb 339/950, er stammte aus einer türkischen Familie.

Nach *F. Dieterici* gehört er zu den sieben Heroen der arabischen Philosophie vom 9. bis 12. Jahrhundert, nämlich: *al Kindî* († ca. 850), *al Fârâbî* († 950), *Ibn Sînâ* (*Avicenna*) (980—1037), *al Ġazzâli* (*Algazel*) (1059—1111), *Ibn Bâǵa* (*Avempace*) († 1138), *Ibn Ṭufail* († 1185), *Ibn Ruschd* (*Averroes*) († 1192) und ihm selbst.

An *al Fârâbî* schließen sich direkt an die *Ichwân al Ṣafâ*.

der Wissenschaften[1]) her, die arabisch im Eskurial[2]) und in alten lateinischen Übersetzungen erhalten ist.

Der Titel der arabischen Schrift ist *Iḥṣâ al ʿUlûm* von *al Fârâbî*, d. h. Aufzählung der Wissenschaften von *al Fârâbî*. *Derenbourg* gibt über dieselbe an, daß sie von fol. 27—35 der betreffenden Handschrift reicht, also nicht sehr lang ist. Die beiden ersten Kapitel handeln nach ihm über die Sprachwissenschaft und über die Logik. Der Anfang heißt: Abhandlung (*Maqâla*) über die Aufzählung der Wissenschaften. Es sagt *Abû Naṣr Muḥ. Ibn Muḥ. al Fârâbî*: Wir beabsichtigen in diesem Werk die berühmten (*maschhûra*) Wissenschaften aufzuzählen u. s. w.

Eine lateinische Übersetzung ist in der Pariser Handschrift 9335, Suppl. 49 (fonds latin) (vgl. Bibl. de l'École des Chartes [5 ser.] Bd. 3, S. 305) enthalten. Diese sehr wichtige Handschrift, die zahlreiche Übersetzungen von Gerhard von Cremona[3]) enthält, ist eingehend von A. A. Björnbo behandelt worden

[1]) Über diese Schrift hat sich Steinschneider mehrfach geäußert, so in „die hebräischen Übersetzungen des Mittelalters" von M. Steinschneider Berlin 1903, S. 292. Ferner in „*Al Fârâbî*" etc. Mem. de l'Acad. St. Petersbourg (7) Bd. 13, no. 4 (einer Fundgrube von Bemerkungen über *al Fârâbî* und andere Philosophen), weiter in „die europäischen Übersetzungen aus dem Arabischen" in den Sitzungsberichten der Wien. Akad. Phil.-hist. Klasse Bd. 149, Abt. 4, S. 22, no. 52 u. S. 44 g. —

Auf die Enzyklopädie *al Fârâbîs* habe ich auch Beiträge V, S. 393 im Zusammenhang mit Publikationen aus einer solchen von *Ibn Sînâ* und *al Anṣârî (al Sachâwî* oder *Ibn al Afkânî)* hingewiesen.

[2]) *Casiri* Bd. 1, S. 189, Cod. 643 und H. Derenbourg, Les Manuscripts de l'Escourial Bd. 1, S. 454, Cod. 646, Paris 1884. — Die Handschrift stammt aus dem Jahre 1310. Sie ist also jünger als Gerhard von Cremona († 1187) und Joh. Hispaliensis (Mitte des 12. Jahrhunderts), mit dem Domin. Gundisalvi arbeitete, denen beiden Übersetzungen des obigen Werkes zugeschrieben werden.

[3]) Gerard (Gherardo) von Cremona, der 1187, 73 Jahre alt, nach einem Aufenthalt in Toledo in seiner Vaterstadt starb, war einer der fruchtbarsten Übersetzer aus dem Arabischen ins Lateinische. Für die Weiterentwicklung der Physik ist er vor allem durch seine Übersetzung der Optik von *Ibn al Haiṭam* (*Alhazen*) von Bedeutung geworden (über ihn vgl. F. Wüstenfeld, Die Übersetzungen arabischer Werke ins Lateinische. Abh. d. K. Akademie Göttingen 1877 und M. Steinschneider, Die europäischen Übersetzungen aus dem Arabischen. (Wiener Sitzungsberichte, Philos.-hist. Klasse Bd. 149, S. 46. 1904).

(Bibl. Math. Bd. 3, S. 63ff. 1902). Auf fol. 143 v—151 v steht unser Text mit dem Anfang: liber Alfarabii de scientiis, translatus a magistro Girardo cremonensi in toleto de arabico in latinum. Cuius in eo hec sunt verba. Nostra in hoc libro intentio est scientias famosas comprehendere . . .

Die Sprache in dieser Handschrift erinnert nach Björnbo ganz an die sicheren Gerhardschen Übersetzungen, und daß die Vorrede gekürzt ist (vgl. w. u.), gehört zu den besten Kriterien für Gerhard (Björnbo, Bibl. math. Bd. 9, S. 364. 1901). Über Gerhards Latein vgl. seine Übersetzung der „Circuli dimensio", Heiberg, Zeitschr. f. Mathem. u. Physik Bd. 35, S. 1. 1890.

Durch die gütige Vermittelung des leider verstorbenen großen Gelehrten M. Berthelot und die Liebenswürdigkeit von Prof. Omont an der Bibliothèque nationale zu Paris erhielt ich von den mich interessierenden Seiten der Handschrift schwarz-weiße Photographien; bei deren Lesung und Abschrift mich mein Erlanger Kollege Prof. Dr. Heerdegen mit seinem Rat in freundlichster Weise unterstützt hat.

Eine andere lateinische Übersetzung ist von G. Camerarius herausgegeben[1]), der sagt, er habe sie in der „Bibliotheca Sancti Albini apud Andes" als ein „antiquissimum manuscriptum, cui praefixus titulus, Alpharabii Compendium omnium scientiarum"[2]) gefunden und habe sie genau abgedruckt, ohne auch nur die Fehler zu berichtigen, die ihm aufgefallen waren.

---

[1]) In der Bibliothek von Angers, in die ein großer Teil der Handschriften von Saint Aubin (St. Albinus) übergegangen ist, findet sich die betreffende Handschrift nicht; vgl. Catalogue générale des manuscrits des Bibliothèques publiques de France Bd. XXXI, S. 189. Paris 1898.

[2]) Der Titel heißt: Alpharabii vetustissimi Aristotelis interpretis, opera omnia, quae latina lingua conscripta reperiri potuerunt, ex antiquissimis Manuscriptis eruta, studio et opera Guilielmi Camerarii, Scoti, Fintraei, Sacrae Theologiae professoris, juris canonici doctoris etc. — Parisiis Apud Dyonisium Moreau via Jacobaea, sub Salamandra MDCXXXVIII (1588). Das Werk ist kleinoktav und enthält nach zwei Widmungen, erstens Alfarabii philosophi opusculum de scientiis auf 41 Seiten und Alfarabii opusculum de intellectu et intellecto auf 20 Seiten.

Der Druck ist sehr selten; ein Exemplar ist in der Bibliothèque nationale zu Paris, eines in Göttingen, eines muß in England sein, da es von Bridges bei seiner Bacoausgabe zitiert worden ist (vgl. S. Vogl, Die Physik Roger Bacos. Dissertation Erlangen 1904, S. 33), wo auch einige weitere Notizen sich finden.

Dem wesentlichen Inhalte nach stimmen die beiden Übersetzungen überein. Die von Camerarius mitgeteilte ist oft etwas ausführlicher als die von Gerhard von Cremona; ob dies auf Zusätzen des Übersetzers beruht oder darauf, daß von dem arabischen Text schon zwei Überlieferungen bestanden, läßt sich nicht entscheiden. Für das letztere würde sprechen, daß z. B. auch von einer Schrift „Über die Notwendigkeit der Kunst" (Alchemie), uns zwei wesentlich verschiedene Texte erhalten sind (vgl. J. f. praktische Chemie, [2] Bd. 76, S. 65 und 105. 1907). Da, wie Brockelmann berichtet, sich *al Fârâbî* wenig um das Schicksal seiner Geisteskinder kümmerte, so ist das eigentlich nicht überraschend.

Der arabische Text und die lateinische Übersetzung dürften demselben Werk entsprechen; der Umfang beider ist der gleiche, ebenso die beiden ersten Kapitelüberschriften, auch der Anfang entspricht sich nahezu, nur gehen im Lateinischen nach Camerarius ein paar Sätze dem Anfang im Arabischen voraus.

Von einer großen Einteilung der Wissenschaften (*Iḥsâ al ʿUlûm*) von *al Fârâbî* berichtet *Ibn al Qifṭî* (S. 277 u. 278, die Stelle ist bei *Casiri* Bd. 1, S. 190 übersetzt), deren Anordnung aber nicht mit derjenigen, die in unserer Schrift sich findet, übereinstimmt, wenn auch manche Anklänge vorhanden sind. Auch in dem großen Werk wird gezeigt, wie man von einer Wissenschaft zur andern fortschreitet.

Da das arabische Original nur schwer erreichbar ist, so gebe ich im folgenden eine Übersetzung der Einleitung (S. 1 bis 3) und der auf die mathematischen Wissenschaften (inklusive Musik, Astronomie, die sinnreichen Erfindungen) bezüglichen Teile der lateinischen Übersetzung von Gerhard von Cremona; manches wird vielleicht bei der Vergleichung mit dem Original einer Berichtigung bedürfen[1]).

Da wo sich in dem gedruckten Text von Camerarius wesentliche Abweichungen finden, habe ich diese in Anmerkungen mitgeteilt. Einige sehr breite Darstellungen habe ich etwas gekürzt.

Aus der kleinen Schrift erhalten wir ein Bild, wie am

---

[1]) Die Übersetzung mag auch durch die Seltenheit des lateinischen Druckes gerechtfertigt sein, den z. B. Steinschneider nicht erhalten konnte.

Anfang des 10. Jahrhunderts sich die arabischen Philosophen unsere Wissenschaften vorstellten. Die vorliegende Schrift ist auch in durchaus systematischer Darstellung gehalten, was nicht immer bei *al Fârâbîs* Werken der Fall ist.

Im einzelnen sei z. B. darauf hingewiesen, wie die Einteilung der Wissenschaften im wesentlichen die später benutzte ist. In der Optik steht *al Fârâbî* noch ganz auf dem Standpunkt, daß das Sehen durch Sehstrahlen erfolgt. Besonders ausführlich ist eine sonst nicht erwähnte Wissenschaft „de Ingeniis“ besprochen, die in gewisser Hinsicht eine angewandte Wissenschaft darstellt.

Von M. Steinschneider ist (*al Fârâbî* S. 84) die Frage aufgeworfen, ob mit der uns beschäftigenden Schrift *al Fârâbîs* die Schrift *Ibn Sînâs* über die Teile der philosophischen Wissenschaften (*fî Aqsâm al ʿUlûm al aqlîja,* die auch über die Teile der Philosophie (*fî Aqsâm al Ḥikma*) heißt, zusammenhängt. Ein Vergleich beider lehrt, daß dies nicht der Fall ist, und zwar schon ein Vergleich der Kapitelüberschriften, die in *Ibn Sînâs* Schrift lauten: Über das Wesen der Philosophie. — Über die erste Einteilung der Philosophie (nämlich in spekulative und praktische). — Über die Teile der spekulativen Wissenschaft; es sind deren drei, die niedrigste Wissenschaft ist die Naturwissenschaft, die mittlere die mathematische Wissenschaft, die höchste die metaphysische Wissenschaft (also genau die aristotelische Einteilung, Metaph. VI 1, p. 1026 a 13). — Über die Teile der praktischen Wissenschaften (Ethik, Politik und Ökonomie im aristotelischen Sinn). — Uber die Teile der Naturwissenschaft und die Teile der aus der Naturwissenschaft abgeleiteten. — Grundteile der mathematischen Wissenschaft und aus den mathematischen Wissenschaften abgezweigte Teile. — Grundteile der Metaphysik, abgeleitete Teile der Metaphysik. — Über die Teile der Logik, es sind deren sieben.

Ibn Sinâ zählt im wesentlichen die einzelnen Wissenschaften auf, während *al Fârâbî* sie in zusammenhängender Darstellung charakterisiert.

Bemerkt sei noch, daß sich über die Chemie, mit der sich *al Fârâbî* eingehend befaßt hat, keine Angabe findet, obgleich in dem Abschnitt „de scientia naturali“, über die Naturwissenschaften im aristotelischen Sinn, Gelegenheit gewesen wäre,

die Frage zu behandeln. Ebensowenig ist der Magnet erwähnt.

In der Darstellung scheint manches an *R. Baco* zu erinnern, der auch die obige Schrift zitiert (s. S. Vogl. Inaug.-Diss. Erlangen 1904, S. 33). S. Vogl, dem wir eine eingehende Studie über R. Bacos Physik verdanken, beabsichtigt zu untersuchen, wie weit sich bei dem englischen Scholastiker Anklänge an *al Fârâbî* finden.

Übersetzung.

Werk *al Fârâbîs* Über die Wissenschaften von dem Magister Gerhard von Cremona in Toledo aus dem Arabischen ins Lateinische übersetzt.

Seine Worte in dem Werke sind die folgenden[1]):

Wir beabsichtigen in diesem Werke die berühmten Wissenschaften darzustellen, und zwar jede einzelne, und den Hauptinhalt einer jeden zu lehren, sowie die Teile einer jeden, falls sie solche hat, und das wesentliche, was in jedem Teile enthalten ist. Das ist nicht so gemeint, daß nicht eine jede Wissenschaft Teile besitze, sondern daß es solche gibt, die in sich andere Wissenschaften enthalten, wie die Mathematik, während die Dialektik keine andere Wissenschaft umfaßt.

Wir wollen sie in 5 Kapitel zerlegen.

Das erste Kapitel handelt von der Sprachwissenschaft und deren Teilen, das zweite Kapitel von der Dialektik und deren Teilen, das dritte Kapitel von den mathematischen Wissenschaften (de scientiis doctrinalibus)[2]), d. h. der Arithmetik, der

---

[1]) In dem Druck lautet der Anfang:

„Obgleich es früher mehrere Philosophen gab, so wurde unter allen nur der kurzweg ein Weiser genannt, von dem man sagte, daß er die Wissenschaft von allen Gegenständen mit sicherer Kenntnis umfaßte. Jetzt aber, wo die Welt alt wird, sage ich, daß keiner verdient ein Philosoph, geschweige denn ein Weiser genannt zu werden, weil kaum einer gefunden wird, der sich mit der Weisheit beschäftigen will. Deshalb glauben wir, daß unserer Kleinheit Genüge geschehe, wenn wir, da wir nicht alles können, wenigstens von einzelnem einiges und von einigem etwas oberflächlich berühren".

Hier beginnt die lateinische Handschrift und der arabische Text.

[2]) De scientiis doctrinalibus, über diese Bezeichnung für die Mathematik s. S. 100, nach den Unterabteilungen entspricht dies den *'Ulûm al rijâḍîja.*

Geometrie, der Optik, der theoretischen Astronomie, der Musikwissenschaft, der Wissenschaft von den Gewichten, derjenigen von den sinnreichen Anordnungen (scientia ingeniorum)[1]). Das vierte Kapitel betrifft die Naturwissenschaften und deren Teile und die göttliche (divina) Wissenschaft und deren Teile, das fünfte Kapitel handelt von der bürgerlichen Wissenschaft (scientia civilis) und deren Teilen, sowie der Wissenschaft des Urteilssprechens und der Beredsamkeit[2]).

Der Nutzen, den man aus diesem Buche zieht, besteht darin, daß, wenn jemand eine Wissenschaft erlernen will und darüber nachsinnt, er weiß, welche er in Angriff nehmen und über welche er nachsinnen soll, ferner was er bei der Betrachtung derselben erlangt, welchen Nutzen sie hat, und welchen Vorteil er durch sie erreicht. Er macht sich an eine Wissenschaft, gemäß einer richtigen Voraussicht und Kenntnis und nicht gemäß der Unwissenheit und dem Zufall. An der Hand dieses Werkes kann der Mensch Vergleiche zwischen den Wissenschaften anstellen und erkennen, welche die bessere, nützlichere, sicherere, fester begründete und kräftigere ist und welche die schlechtere, schwächere und kraftlosere. Durch das Buch gewinnt man auch ein Hilfsmittel, um den zu entlarven, der damit prahlt, eine dieser Wissenschaften zu kennen, bei dem dies aber nicht der Fall ist. Fordert man ihn nämlich auf, den Inhalt, den sie umfaßt, ihre Teile und den Inhalt eines jeden derselben anzugeben, und kann er dies nicht, so ist die Falschheit seiner

---

[1]) Das lateinische „Ingenium“ entspricht allen aus kluger Überlegung entspringenden Anwendungen der Arithmetik, Geometrie u. s. w. Einen Teil bildet die Lehre von den *Ḥijal*, im Sing. *Ḥîla*, die angewandte Mechanik u. s. f. Bei den späteren Arabern ist die Wissenschaft von den „Ingenien“ in den Zweigwissenschaften der Geometrie u. s. w. behandelt. Wir werden, da uns ein entsprechendes deutsches Wort fehlt, das lateinische „Ingenium“ verwenden. Weiter unten ist der Inhalt der Scientia de ingeniis eingehend erörtert.

[2]) Aus dem Text geht hervor, daß es sich hier um die Lebensführung, die Ethik, die Regentenpflichten u. s. w. handelt; es ist also Ethik, Ökonomik, Politik, Rhetorik, d. h. die „praktische Philosophie“ nach peripatetischer Umgrenzung.

Im Druck ist dies Kapitel als das vorletzte bezeichnet; das letzte handelt nach ihm von der Wissenschaft der Gesetze. In der Übersicht ist es nicht erwähnt.

Prahlerei klargelegt und sein Betrug enthüllt. Ebenso erkennt man bei dem, der eine Wissenschaft gut kennt, ob das bei der ganzen oder bei welchen Teilen das der Fall ist, und wie viel er gut weiß. Durch das Buch wird auch der unterstützt, der eine große Zahl der Wissenschaften erforscht, und dessen Ziel es ist, den Inhalt einer jeden in sich aufzunehmen, und der den Professoren in einer jeden ähnlich werden will, so daß man ihn für einen derselben hält.

Das erste und zweite Kapitel haben für uns kein Interesse, wir gehen daher gleich zum dritten über.

Drittes Kapitel. Über die mathematischen Wissenschaften.

Sie werden in die sieben großen Teile geteilt, die wir am Anfang des Werkes aufgeführt haben.

Die Arithmetik

zerfällt in zwei Wissenschaften. Die eine ist die angewandte (activa), die andere die spekulative (theoretische) Lehre von der Zahl[1]). Die angewandte untersucht die Zahlen, sofern als es sich handelt um die Zahlen gezählter Gegenstände, deren Zahl man braucht, wie diejenigen der Körper, der Menschen, der Pferde, der Solidi (Münzen), der Drachmen und anderer

[1]) Eine Einteilung der gesamten Philosophie in eine theoretische (speculativa *nazarî*) und eine angewandte (activa praktische *'amalî*) finden wir vielfach. *Ibn Sînâ* sagt z. B. etwa in seiner Logik *a*): Die Aufgabe der Philosophie ist die Wahrheit aller Dinge, so weit es dem Menschen möglich ist, zu erkennen. Die Dinge haben nun entweder ihre Existenz ohne unseren Willen und unsere Tätigkeit oder infolge unseres Willens und unserer Tätigkeit. Das erste ist die spekulative, das zweite die aktive Philosophie. Das Ziel der ersteren ist nur die Vollendung der Seele, daß sie weiß; die der zweiten ist, daß sie weiß, was sie tun muß, und dies tut; die erstere ist würdiger als die zweite.

In der Einleitung zu den philosophischen Wissenschaften *β*) drückt sich *Ibn Sînâ* ähnlich aus: „Das Ziel der theoretischen Philosophie ist die Wahrheit, das der angewandten der Besitz (*Chair*).

a) Ich habe den Druck von Venedig 1508 eingesehen; die Stelle wird auch von Horten, Die Metaphysik Avicenna's S. 2 zitiert. Hoffentlich erscheinen bald die noch fehlenden Hefte dieser hervorragenden wichtigen Übersetzung.

β) Druck von Konstantinopel 129, 8°, S. 72.

Dinge, die eine Zahl besitzen. Dieser Wissenschaft bedienen sich die Menschen beim Handel und im bürgerlichen Verkehr. Die theoretische untersucht die Zahlen nur in absoluter Hinsicht, sie sind dabei in der Vorstellung von den Körpern[1]) und allem, was mit ihnen gezählt wird, losgelöst. Man stellt an ihnen nur Untersuchungen an, wenn sie von allem, was an sinnlich Wahrnehmbaren mit ihnen gezählt wird, losgelöst sind, und zwar unter den Gesichtspunkten, die allen Zahlen sowohl der sinnlich wahrnehmbaren wie den sinnlich nicht wahrnehmbaren Dinge gemeinsam sind. Und diese Wissenschaft tritt in den Inhalt aller Wissenschaften ein.

Die theoretische Lehre von den Zahlen untersucht in absoluter Weise alles, was sich auf ihre wesentlichen Eigenschaften bezieht, sowohl wenn man sie einzeln für sich betrachtet, als auch sie in ihrer Wechselbeziehung vergleicht: wie z. B. gerade und ungerade; zur Vergleichung der Zahlen gehört die Gleichheit (aequalitas) und die Ungleichheit (superfluitas)[2]), ferner daß eine Zahl ein Teil oder Teile einer Zahl ist[3]) oder daß sie das doppelte einer anderen oder um einen Teil oder um Teile größer als eine andere ist, oder daß sie proportional oder nicht proportional ist, ähnlich oder nicht ähnlich, kommensurabel oder inkommensurabel (sejunctus)[4]).

---

[1]) Im Druck ist noch „die Bewegung" erwähnt.

[2]) Das Wort Superfluitas benutzt Gerhard bald für „Ungleichheit", bald für „Überschuß" (ὑπεροχή), bald für „Differenz".

[3]) Daß eine Zahl z_1 ein Teil oder Teile einer Zahl z_2 ist, heißt wohl $z_1 = \frac{z_2}{x}$ oder $z_1 = \frac{n z_2}{x}$. —, daß z_1 um einen Teil oder Teile größer als eine andere z_2 ist, heißt wohl $z_1 = z_2 + \frac{1}{x}$ oder $z_1 = z_2 + \frac{n}{x}$.

Ähnliche Zahlen a, b, c, sind solche, welche als Seiten eines rechtwinkligen Dreiecks gezeichnet werden können; es ist also $c^2 = a^2 + b^2$ (vgl. Cantor Bd. 1, S. 173).

Sejunctus kann auch Teilerfremd heißen (Cantor ibid. S. 252).

[4]) Im Druck heißt es dann ... „und all das andere, was man in der Arithmetik des Nikomachus eingehend studieren kann".

Weiter wird die Einteilung der theoretischen Arithmetik aufgeführt, die im wesentlichen den oben angeführten Operationen entspricht, sowie die Einteilung der praktischen Arithmetik: „Sie hat viele Arten (scientias vendendi et emendi, mutuandi et accomodandi, conducendi et locandi, expendendi et suadendi), die Wissenschaften vom Verkaufen und Kaufen,

Dann erörtert sie[1]), was mit den Zahlen geschieht, wenn irgendwelche anderen hinzugefügt werden (additio), und [was] bei ihrer Zusammenlegung (aggregatio) [geschieht], und bei der Abziehung (diminutio) gewisser Zahlen (von ab) anderen und ihrer Trennung (separatio) und [was] durch Vervielfältigung (multiplicatio) der Zahl mittels Zählung (oder Abzählung) der Einheiten einer anderen [geschieht] und durch Zerlegung (divisio in partes) der Zahl in Teile mittels Zählung (Abzählung) der Einheiten einer anderen Zahl. Dies ist gerade so, als ob (oder einfach: ganz wie z. B.) eine Zahl quadratisch oder flächenartig oder körperlich oder vollkommen oder unvollkommen ist[2]).

Diese Wissenschaft untersucht eben all dieses und all jenes, was sich an ihnen ereignet, wenn sie untereinander verglichen werden. Sie wird ferner lehren, wie man eine Zahl aus einer bekannten Zahl ermittelt, und überhaupt wie man irgend etwas ermittelt, das man durch Zahlen ermitteln kann.

Die Geometrie,

d. h. das, was man unter diesem Namen versteht, zerfällt in zwei Teile, die angewandte und die theoretische Geometrie. Die angewandte behandelt die Linien und Flächen an einem Holzstück, wenn ein Zimmermann, oder an einem Stück Eisen, wenn ein Schmied, oder an einer Wand, wenn ein Maurer, oder an bebauten Grundstücken, wenn ein Landmesser sie benutzt. Ebenso gehört jeder Handwerker zur angewandten Geometrie. Denn er

---

vom Leihen und Verleihen, vom Mieten und Vermieten, vom Auszahlen (geben) und vom „Suadere". Eine andere Wissenschaft ist diejenige von der Tiefe und Höhe oder der Auffindung von Strecken und viele andere Dinge, von denen vielfach in einem Werk, das bei den Arabern vorhanden ist, gesprochen wird.

[1]) Diese Stelle ist wörtlich übersetzt, um die alten Begriffe, die mit den unsrigen nicht übereinstimmen, ganz klar darzulegen.

[2]) Zu den Quadrat-, Flächen- und Körperzahlen vgl. Cantor Bd. 1, S. 152.

Vollkommene Zahlen sind solche, welche wie 6, 28 u. s. w. der Summe ihrer aliquoten Teile gleich sind ($6 = 1 + 2 + 3$; $28 = 1 + 2 + 4 + 7 + 14$). Bei unvollkommenen Zahlen, die entweder überschießende oder mangelhafte Zahlen sind, liefern die aliquoten Teile eine zu große oder zu kleine Summe ($12 < 1 + 2 + 3 + 4 + 6$; $8 > 1 + 2 + 4$).

bildet in sich selbst[1]) die Linien und Oberflächen, die viereckige, runde und dreieckige Gestalt an dem stofflichen Körper, welcher seiner praktischen Kunst unterworfen wird. Die theoretische Geometrie handelt von Linien, Flächen und Körpern nur in absoluter Weise. Entsprechend den gemeinsamen Eigenschaften aller Flächen der Körper gestaltet sie in ihrer Seele die Linien, die Oberflächen, die viereckigen, runden und dreieckigen Gestalten in gemeinsamer Weise, ohne Rücksicht auf den Körper, an dem sie sich finden, ebenso verfährt sie mit den Flächen; es ist für sie gleichgültig, ob der Körper ein Stück Holz, eine Wand oder ein Stück Eisen ist, sie betrachtet vielmehr den Allen gemeinsamen Körper (Körpergestalt)[2]).

---

[1]) 'In sich selbst', d. h. in seinem Geist. Dies ist Nachwirkung der platonischen Anschauungen, wie sie in Anwendung auf ihre praktische und theoretische Wissenschaft z. B. im Anfang des Dialogs Politikos vorkommt.

[2]) Der Abschnitt über die praktische angewandte Geometrie ist im Druck sehr viel ausführlicher. Er lautet dort:

Die praktische Geometrie betrachtet die Linien, Oberflächen, Körper nach drei Arten. Einmal nach der Höhe, dann heißt sie Höhenmessung (altimetria), oder nach der Ebene, dann heißt sie planimetria oder nach der Tiefe, dann heißt sie Profundimetria. Jede dieser letzteren hat einen Stoff, eigene Instrumente (Hilfsmittel) und eigene Ausüber (opifices), diese sind Vermesser oder Handwerker (fabri). — Vermesser sind solche, welche irgendeine Oberfläche der Erde messen. Ihre Instrumente sind Spanne, Fuß, Elle, Stadium, die Meßstange (pertica), die leuca α) und viele andere. Die Handwerker (fabri) beschäftigen sich entweder mit mechanischen Dingen (mechanicis) β) oder mit harten Stoffen (fabrilibus); sie mühen sich ab als Tischler am Holz, als Schmied am Eisen, als Maurer am Ton und an den Steinen und ebenso jeder Ausüber der mechanischen Künste entsprechend der aktiven Geometrie. Sie selbst aber erörtert für sich die Linien, Oberflächen, rechteckigen Stellen und Rundungen an Körpern der Materie, die in ihrer Kunst behandelt werden. Derer gibt es aber, wie man sagt, viele Arten nach dem Unterschied der Materien, an denen sie arbeiten und nach den verschiedenen Instrumenten, wie dem Lineal, der Trilla (?) dem Lot und vielen anderen. —

Eine sehr interessante Philosophie und Systematik der Handwerke bezw. der Künste haben die *Ichwân al Ṣafâ* γ) aufgestellt in ihrer Ab-

---

α) leuca ist ein Reisemaß bei den Galliern wie die Parasange bei den Griechen; sie wird z. B. zu 1500 Schritt angegeben (Forcellini sub verbo).

β) Hierher gehören wohl die Weber etc.

γ) *Ichwân al Ṣafâ* Bd. 1_2, S. 25. Dieterici, Logik etc., S. 84.

Und diese Wissenschaft ist es, die in die Summe (den Inhalt) aller Wissenschaften eintritt.

Sie untersucht in absoluter Weise bei Linien, Oberflächen und Körpern deren Figuren, Mengen, Gleichheit, Überschuß, die Arten ihrer Lagen und Anordnungen, sowie alles was bei ihnen auftritt, wie Punkte, Winkel u. s. w., sie forscht nach den proportionalen und nicht proportionalen Größen, nach dem, was bei ihnen gegeben und nicht gegeben ist, nach den kommensurablen und inkommensurablen Eigenschaften, nach den rationalen und den irrationalen und den Arten dieser beiden; sie lehrt, wie man bei der Anwendung eine jede derselben anwendet, nämlich den Weg, so daß einer dies ausführen kann. Sie lehrt ferner, wie man etwas ermittelt, das man ermitteln kann, weiter die Ursachen von all diesem und warum es sich so verhält mit Beweisen, die uns eine sichere Kenntnis geben, so

---

handlung von den praktischen Künsten, die den theoretischen Künsten gegenüberstehen. Auf die Einzelheiten einzugehen ist nicht nötig, da die Schrift durch Dietericis Übersetzung allgemein zugänglich ist. Nur erwähnt sei, daß unterschieden wird zwischen zwei Arten von Hilfsmitteln zur Ausführung der Arbeit, einmal den verschiedenen *Alât*, den Gliedern des Körpers (Dieterici übersetzt Ausrüstung), und den *Adât*, den Werkzeugen, die sonst auch *Alât* heißen.

Es heißt dann weiter: Ein jeder Handwerker benutzt bei seiner Arbeit Werkzeuge von verschiedener Gestalt und Form. Der Zimmermann haut die Stämme glatt, dabei ist seine Bewegung von oben nach unten; er sägt mit der Säge, dabei ist seine Bewegung von vorn nach hinten. Mit dem Bohrer bohrt er, dabei ist seine Bewegung eine im Bogen nach rechts und links, die Bewegung des Bohrers ist aber kreisförmig. So hat jeder Handwerker sieben Bewegungen, eine kreisförmige und sechs gerade. (Diese entsprechen den sieben Bewegungen der Himmelskörper, der kreisförmigen entsprechend dem ursprünglichen Zweck und sechs akzidentellen.)

Für uns sind noch folgende Bemerkungen des *Ichwân al Ṣafâ* von Interesse: „In bezug auf das erzielte Produkt (Werk) ragt die Kunst derer hervor, welche die astronomischen Instrumente (*Âlât al Raṣad*) anfertigen, wie das Astrolab, Armillarsphäre und Globen, die den Formen der Sphäre nachgebildet sind.“ (Ausgabe von Bombay Bd. 1_2, S. 32. Dieterici, Logik etc., S. 95.)

Wie hoch die Formgebung beim Astrolab geschätzt wurde, zeigt die Stelle: Der Wert eines Stückes Messing ist 1 *Dirham*, fertigt man aus ihm ein Astrolab, so hat es 100 *Dirham* Wert. Dieser Wert kommt also nicht von dem Material, sondern von der ihr erteilten Form. (Bombay, Bd. 1_2, S. 32. Dieterici, Logik etc., S. 95.),

daß eine Zweideutigkeit ausgeschlossen ist. Dies ist der Gesamtinhalt der Geometrie.

Diese Wissenschaft zerfällt in zwei Teile, der eine bezieht sich auf die Linien und die Oberflächen, der andere auf die Körper. Der letztere wird eingeteilt nach der Art der behandelten Körper, wie nach dem Würfel, der Pyramide, der Kugel, der Säule (Zylinder), den Prismen (serratilia)[1]) und den Kegeln (pinealia)[2]). Man stellt die Betrachtungen an ihnen in zweierlei Weise an. Entweder man betrachtet einen jeden für sich, so je die Linien, die Oberflächen, die Würfel, die Pyramide für sich, oder man betrachtet sie und das, was bei ihnen eintritt, indem man sie gegenseitig vergleicht. Das geschieht, indem man sie entweder einfach vergleicht und ihre Gleichheit, Ungleichheit sowie andere bei ihnen vorhandene Eigenschaften betrachtet oder aber, indem man einige derselben mit anderen zusammenbringt und zuordnet, wie eine Linie in einer Fläche oder eine Fläche in einem Körper oder eine Fläche in einer Fläche oder einen Körper in einem Körper. Man muß aber wissen, wie viele Elemente und Wurzeln die Geometrie und die Arithmetik haben, und wie viele Dinge aus jenen Wurzeln hergeleitet werden. Die Wurzeln sind von begrenzter Anzahl, das, was sich aus den Wurzeln ergibt, aber von unbegrenzter. In dem dem Pythagoreer Euklid zugeschriebenen Werk, dem Buch der Elemente, finden sich die Wurzeln der Geometrie und Arithmetik.

Man kann die Betrachtungen nach zwei Methoden anstellen, nach der Methode der Analyse (resolutio) und nach der Methode der Synthese (compositio). Die alten Bearbeiter dieser Wissenschaften haben in ihren Werken beide Methoden vereinigt, außer Euklid, der nur die Synthese betrachtet.

---

[1]) Campanus hat in seiner Euklidübersetzung: „Corpus serratile“ heißt ein Körper, der von fünf Oberflächen begrenzt ist, von denen drei Parallelogramme sind, zwei aber Dreiecke.

[2]) Im Druck steht „poenitentialia“, offenbar verlesen für „pinealia“, wie sicher in der Handschrift steht. Pinealia heißt den Pinienzapfen ähnliche Gestalten, also Kegel. Entsprechend heißt es bei den *Mafâtîḥ* S. 209: Der Kegelkörper (*al Ǵism al machrûṭ*) ist ein Gebilde, das bei einem Punkt beginnt und in dem Umfang eines Kreises endigt. Es wird begrenzt durch eine Pinienfläche (*Basîṭ Ṣanaubarî*) und einen Kreis. *Ṣanaubar* ist der Pinienzapfen. Es wird S. 225 in den *Mafâtîḥ* von dem *Ṣanaubar* des Erdschattens gesprochen.

Die Optik[1])

untersucht dieselben Gegenstände wie die Geometrie, nämlich Figuren, Größen, Lagen, Anordnung, Gleichheit, Ungleichheit u.s.w.; doch [die Geometrie] so, daß diese absolut in Linien, Flächen, Körpern sich finden. Die Betrachtungsweise der Geometrie ist also allgemeiner. Es wäre also nicht nötig, eine besondere Wissenschaft der Optik aufzustellen, da ihre Gegenstände unter die Lehren der Geometrie fallen. Freilich besteht der Unterschied, daß das meiste, was bei der Geometrie mit Notwendigkeit eintritt, da es einer bestimmten Anordnung, sei es der Lage, sei es der Anordnung u.s.w., entspricht, beim Betrachten gegenteilig gestellt erscheint. So erscheinen Dinge, die in Wirklichkeit viereckig sind, aus einiger Entfernung gesehen rund[2]), sehr viele Dinge, die parallel sind, sieht man konvergieren, gleiche erscheinen ungleich und ungleiche gleich. Sehr oft erscheinen von den in einer Ebene gelegenen Dingen die einen tiefer, die anderen höher; ferner solche, die mehr nach vorne gelegen sind, weiter hinten u.s.w. Man unterscheidet daher mit Hilfe dieser Wissenschaft zwischen demjenigen, was beim Sehen anders erscheint, als es wirklich ist und demjenigen, was so erscheint, wie es wirklich ist. Sie gibt die Ursachen für dies alles an und, warum es so ist, mittelst sicherstellender Beweise; ferner gibt sie Anweisungen bei allen Fällen, bei denen man irren kann, und sinnreiche Methoden dafür, daß man nicht irrt. Endlich lehrt sie entsprechend den wahren Verhältnissen bei dem Angeschauten aus der Sache, der Menge, Gestalt, Lage und Anordnung und den übrigen Dingen jenes finden, worin der Blick irren kann.

Durch diese Kunst kann der Mensch eine Kenntnis über das Maß eines entfernten Gegenstandes aus den Größen er-

---

[1]) Zu Optik vgl. Beiträge II, S. 33 ff.; Beiträge V, S. 399 u. 402, 427, 439. Das ganze schließt sich eng an die Optik von Euklid an.

[2]) Mit diesen Ausführungen hängt zusammen eine von mir publizierte Stelle bei *al Ġâḥiẓ* (Eder, Jahrbuch 1905, S. 81). Wenn wir gewisse längliche Gegenstände aus der Entfernung rund sehen, so ist vielleicht die Sonne kreuzförmig und die Sterne viereckig (die als länglich bezeichneten Gegenstände hatte ich als Ortschaften und Gebäude übersetzt, wogegen Nöldeke Bedenken erhoben hat; die Worte sind unpunktiert geschrieben).

Der entsprechende Satz lautet bei Euklid, Optik, Satz 9: Rechtwinklige Größen erscheinen aus der Entfernung betrachtet rund.

halten, falls es schwierig oder unmöglich ist, zu ihm zu gelangen, und über die Größen der Abstände [der Gegenstände] von uns und untereinander; dahin gehören die Höhen hoher Bäume und Wände, die Breiten von Bächen und Flüssen, die Höhen der Berge und die Tiefen der Wässer (Brunnen), falls der Blick auf deren Enden fällt (fallen kann). Ferner erfährt man die Abstände der Wolken und anderer Gegenstände von dem Ort, an dem wir uns befinden, und den Ort der Erde, welchem sie gegenüberliegen [d. h. über welchen sie sich senkrecht befinden], ferner die Abstände und Größen der Himmelskörper und alles das, wozu man durch eine Beziehung auf den es betrachtenden gelangen kann, und endlich eine Größe, über deren Quantität oder Abstand von irgend einem Standort geforscht wird [1]), falls der Blick darauf fällt. Das geschieht bei einem Gegenstand mittelst eines Instrumentes, das dazu dient, den Blick so zu richten, daß er nicht irrt, und bei einem anderen ohne Instrument.

Alles, was man beschaut und sieht, sieht man nur durch Vermittelung eines Strahles, der durch die Luft und jeden durchsichtigen (pervius) Körper, der unsere Augen berührt, dringt, bis er auf den betrachteten Gegenstand fällt [2]). Die Strahlen, welche in dem durchsichtigen Körper zu dem betrachteten Gegenstand dringen, sind gerade (recti), reflektierte (reflexi), umgekehrte (conversi) oder gebrochene (refracti) [3]). Gerade Strahlen sind

---

[1]) Statt „ab aliqua re quaeritur statio“ wäre nach Boll zu lesen „ab aliqua requiritur statione“.

[2]) An dieser Stelle spricht *al Fârâbî* die Anschauung, daß das Sehen durch Sehstrahlen, die von dem Auge ausgehen, in schärfster Form aus, während er sonst als Vertreter der entgegengesetzten Anschauung auftritt (vgl. Beiträge II, S. 337). Worauf seine verschiedene Auffassung hier und sonst beruht, läßt sich nicht sagen. Möglich, daß er sich in unserer Schrift im Anschluß an das Vorhergehende auch weiterhin der Euklidischen Auffassung bedient.

[3]) Die drei Arten der reflektierten Strahlen sind wohl die drei bei *al Sachâwî* (*al Anṣârî*) erwähnten *mun'aṭifa*, *mun'akisa* und *munkasira* (vgl. Beiträge V, S. 402).

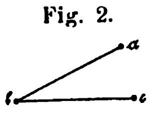
In der pseudoeuklidischen Katoptrik finden sich solche Unterscheidungen zwischen den verschiedenen Arten der Reflexion nicht.

Ferner ist zu beachten, daß hier „gebrochene“ Strahlen sich nicht auf die Brechung des Lichtes beim Übergang aus einem Medium in ein anderes bezieht, sondern auf die Richtungsänderung bei der Reflexion.

solche, die, wenn sie vom Auge ausgehen, sich längs gerader Linien bis dahin erstrecken, wohin sie gehen, und wo sie abgeschnitten werden (endigen). Den reflektierten Strahlen stellt sich auf ihrem Wege, ehe sie ihr Ziel erreichen, ein Spiegel entgegen, der sie am Fortschreiten längs gerader Linien hindert; daher werden sie schräg nach den vom Spiegel seitlich gelegenen Teilen reflektiert; nach den Seiten, nach denen sie reflektiert werden, dehnen sie sich dann aus und gehen zu Stellen, die vor dem Betrachtenden (zwischen den Händen des Betrachtenden) liegen, entsprechend der Figur (1). Die umgekehrten Strahlen (conversi) kehren vom Spiegel aus auf ihren ursprünglichen Bahnen zurück, bis sie auf den Körper des Beschauers, aus dessen Augen sie ausgetreten sind, fallen. Daher sieht sich der Beschauer selbst mit ebendemselben Strahl. Die gebrochenen Strahlen kehren von dem Spiegel zu der Seite des Betrachtenden, von dessen Auge sie ausgingen, zurück und erstrecken sich an ihm vorbei (flexuose) nach einer seiner Seiten und fallen auf einen anderen Gegenstand, der hinter dem Betrachtenden oder auf seiner Rechten oder auf seiner Linken oder oberhalb desselben sich befindet. Deshalb sieht der Mensch das, was hinter ihm oder auf irgend einer seiner Seiten ist. Die „Reversio" geschieht nach der Figur (2).

Fig. 1[1]).

Fig. 2.



Die Medien zwischen dem Auge und dem betrachteten Gegenstand oder dem Spiegel sind durchweg durchsichtige Körper, nämlich die Luft, das Wasser oder bei uns gewisse aus

---

Auch in der von Heiberg publizierten lateinischen Übersetzung der pseudoeuklidischen Katoptrik kommt „refringi", in anderen kommt „reflecti" für unser „reflektiert werden" vor.

In der Enzyklopädie von Arnoldus Saxonicus (herausgegeben von E. Stange. Beilage zum Jahresbericht des Gymnasiums zu Erfurt 1904/05 u. 1905/06) ist in dem Abschnitt de Speculis ein Werk von Aristoteles de speculis zitiert. Dort wird für unser „reflektiert werden" „reflecti" benutzt. Die betreffenden Stellen entstammen Euklids Optik und Katoptrik. Interessant ist, daß Arnoldus auch den Versuch von dem Wiedererscheinen einer Münze in einem Gefäß berichtet, wenn man Wasser eingießt.

[1]) Die Figuren 1 und 2 sind der lateinischen Handschrift entnommen, für die umgekehrten (conversi) Strahlen, d. h. die senkrecht einfallenden und dann reflektierten, ist keine Abbildung gegeben.

Glas zusammengesetzte Körper oder diesem Homogenes[1]). Die Spiegel, welche die Strahlen zurückwerfen oder an dem Fortschreiten in gerader Richtung hindern, sind entweder die bekannten Spiegel, die bei uns aus Eisen und anderem bestehen, oder dicke feuchte Dämpfe oder Wasser oder ein anderer jenen ähnlicher Körper[2]).

Die Optik untersucht demnach alles, was man mittelst jener vier Strahlenarten in irgend einem Spiegel sieht, und alles, was bei dem Betrachteten vorkommt. Sie selbst zerfällt in zwei Teile. Der erste behandelt die Untersuchung dessen, was man mit den geraden Strahlen betrachtet, und der zweite das, was man mit den nicht geraden Strahlen betrachtet. Das letztere ist etwas, was ganz nahe kommt der Lehre von den Spiegeln.

Die Wissenschaft von den Sternen

besteht aus zwei Teilen[3]), von denen der eine die Wissenschaft von den Einflüssen (significatio) der Sterne auf das Zukünftige,

---

[1]) Hierbei ist natürlich nicht an Linsen oder gar Fernrohre zu denken, sondern an Glas- oder Kristallstücke, an mit Wasser gefüllte Flaschen u. s. f.

[2]) Über das Material der Spiegel vgl. u. a. Vogl, Roger Baco S. 65. Auch nach *Maqrîzi's Chitat* fertigte man Spiegel aus Stahl an, indem damals nur solche aus Metall in Gebrauch waren (vgl. von Kremer, Kulturgeschichte Bd. 2, S. 285). Über Spiegel, die von Astronomen benutzt werden, sagt *al Ma'arrî* (Brockelmann Bd. 1, S. 254; geb. 973, gest. 1057), der sicher in Bagdad die dortigen Sternwarten benutzt hat: „Nimm den Spiegel und beobachte die Gestirne" u. s. w. und „Der Spiegel des Astronomen, so klein er ist, zeigt ihm alles, sei es nun bewohntes oder unbewohntes Land".

Die feuchten dicken Dämpfe als reflektierende Spiegel spielen eine große Rolle bei der Theorie des Regenbogens; bei *Nasir al Din al Tûsî* wird Wasser als typisches Beispiel für einen reflektierenden Körper angeführt (vgl. meinen Aufsatz in Eder, Jahrbuch 1907).

[3]) Nach dem folgenden zerfällt die Astronomie in Astrologie, die sehr kurz abgemacht wird, und in die wissenschaftliche Astronomie. (Diese Einteilung ist die am Anfang von Ptolemäus Tetrabiblos gegebene.)

Die Erörterung der Aufgaben der Astronomie und deren Einteilung entspricht vielfach, wenn auch nicht ganz, der bei *Sachâwî* (Beiträge IX, S. 184) gegebenen.

Über die Abgrenzung zwischen Astronomie und Astrologie, die, wie bei *al Fârâbî*, mit der unsrigen nicht übereinstimmt, macht *Isidorus* (Etymolog. Migne, Patrol. lat. Bd. 82, S. 170 a. a. O.) folgende Bemerkung:

Zwischen Astronomie und Astrologie gibt es einen gewissen Unter-

auf das meiste Gegenwärtige und das meiste Vergangene ist. Der zweite ist die mathematische (doctrinalis, abstrakte, theoretische) Wissenschaft. Er ist derjenige Teil, der zu den Wissenschaften und den Doktrinen gezählt wird. Den ersten Teil zählt man nur zu den Eigenschaften und Fähigkeiten, durch die der Mensch angeben kann, was sein wird, gerade wie dies aus der Deutung der Gesichte, der Wahrsagung aus dem Vogelflug, dem Niesen und anderem Ähnlichen der Fall ist.

Die theoretische Astronomie untersucht die Himmelskörper und die Erde unter drei Rubriken. Im ersten Fall behandelt man ihre Zahl, Gestalt, gegenseitige Lage, Anordnung in der Welt. die Quantität ihrer Körper und das gegenseitige Verhältnis derselben, ihre gegenseitigen Abstände, sowie daß die Erde sich weder von ihrem Ort bewegt noch an ihrem Ort[1]). Im zweiten Fall behandelt man die Bewegungen der Himmelskörper, wie viele ihrer sind, daß alle sphärisch sind, ferner untersucht man, welche Bewegungen ihnen allen gemeinsam sind, nämlich den Sternen und Nichtsternen unter den Himmelskörpern (also z. B. auch den Kometen), sodann welche Bewegung allen Sternen gemeinsam ist. Ferner behandelt man die Bewegungen, welche jedem der Sterne eigen sind, wie viele Arten der Bewegungen

---

schied. Denn die Astronomie behandelt die Umdrehung des Himmels, die Aufgänge, Untergänge und Bewegung der Gestirne [Sonne, Mond und 5 Planeten], und warum sie so genannt werden. Die Astrologie ist zum Teil eine Naturwissenschaft, zum Teil eine wahrsagerische. Sie gehört zu den Naturwissenschaften, wenn sie den Lauf der Sonne und des Mondes oder der Sterne verfolgt und die sicheren Bestimmungen der Zeiten (d. h. die Lehre von der Zeitbezeichnung im Anschluß an die Bewegungen der Gestirne, bes. der Sonne und des Mondes). Wahrsagerisch ist aber jene, welcher sich die Mathematiker widmen, die aus den Sternen wahrsagen, und die auch die 12 Zeichen [sc. der Tierkreise] unter die einzelnen Glieder der Seele oder des Körpers verteilen, und die aus dem Lauf der Gestirne die Nativitäten und Eigenschaften der Menschen vorauszusagen versuchen.

[1]) Zu beachten ist die sehr starke Betonung der vollkommenen Ruhe der Erde: weder bewegt sie sich von ihrem Ort noch an ihrem Ort; sie hat also weder eine translatorische noch eine rotatorische Bewegung. — Offenbar müssen in den Gelehrtenkreisen des *Islâm* sich starke Einflüsse des pythagoreischen Systems geltend gemacht haben, das mit den Lehren des Koran unvereinbar war und daher abgelehnt wurde (vgl. Beiträge III, S. 243; V, S. 454).

jeder Stern hat, und die Teile (Gegenden), nach welchen hin sie sich bewegen, und entsprechend welcher Gegend einem jeden Sterne jene Bewegung zukommt; sie lehrt den Weg um den Ort jedes Sternes festzustellen aus den Teilen der [Tierkreis-] Zeichen zu jeder Stunde zusammen mit allen Arten der Bewegung des Sternes. Sie forscht weiter nach allem, was den Himmelskörpern in den Zeichen zustößt, und welche Bewegungen sie in ihnen haben, und was ihnen zustößt, wenn man sie gegenseitig vergleicht nach der gegenseitigen Konjunktion, Separation[1]) und Abgewandheit[2]) der Lagen; und zum Schluß behandelt dieser Teil alles, was den Sternen infolge ihrer eigenen Bewegungen im Vergleich zur Erde zustößt, wie die Sonnenfinsternis, und alles, was ihnen infolge der relativen Lage der Erde ihnen gegenüber an der Stelle der Welt, wo sie sind, zustößt, wie die Mondfinsternis[3]). Sie führt jene Ereignisse an, teilt mit, wie viel es deren sind, bei welcher Anordnung und zu welcher Stunde sie sich ereignen und in wie langer Zeit, wie der Aufgang und Untergang u. s. w.

Im dritten Fall[4]) untersucht man bei der Erde, was bewohnt und was nicht bewohnt ist, gibt an, wie groß der bewohnte Teil ist, aus wie viel großen Teilen, den Klimaten, er besteht; man führt an, welche Wohnstätten in der jeweils für das betreffende Klima feststehenden Zahl von Stunden für den längsten Tag[5]) sich befinden, wo sie gelegen sind und ihre Lage in der Welt. Man untersucht, was ein jedes Klima und jede Wohnstätte charakterisiert, und zwar infolge der gemeinsamen Umdrehung der ganzen Welt, nämlich den Wechsel von Tag und Nacht infolge der Lage der Erde an der Stelle, wo diese Wohn-

---

[1]) D. h. wenn die Himmelskörper sich voneinander entfernen; „deflexus“ ist der Ausdruck der Astrologen dafür.

[2]) Diversitas ist der Ausdrnck für Opposition.

[3]) Bei der Sonnenfinsternis liegt der Mond zwischen Erde und Sonne, der Mond bewirkt also die Sonnenfinsternis; bei der Mondfinsternis liegt die Erde zwischen Sonne und Mond; sie ruft also die Mondfinsternis hervor.

[4]) Der dritte Teil ist also die von Eratosthenes und Hipparch ausgebildete Geographie, die ganz im Sinne des Ptolemäus an die Astronomie angeknüpft ist.

[5]) Vgl. hierzu Plinius, natur. hist. II, S. 75 und Ptolem. apparitiones c. 1.

stätten sind, wie die Auf- und Untergänge, die Länge und Kürze der Tage und Nächte und ähnliches.

Das ist der Hauptinhalt dieser Wissenschaft.

Die Wissenschaft von der Musik[1])

umfaßt die Kenntnis der Arten der Harmonien[2]), das, woraus man sie komponiert, wozu sie komponiert werden, wie sie kom-

---

[1]) Die Musik ist von den Arabern vielfach nach den verschiedensten Richtungen behandelt worden, sie haben sowohl die Theorie wie die Anwendungen erörtert. Von Originalwerken ist vor allem zu nennen das große Werk von *al Fârâbî* über die Musik, aus dem L. Kosegarten in der Einleitung zu seinem Buche Alii Ispahanensis Liber cantilenarum (Greifswald 1840) sehr zahlreiche Auszüge gegeben, und zwar aus dem theoretischen Teil wie auch aus den Beschreibungen der Instrumente. Behandelt hat er das Werk ferner in der Zeitschrift für Kunde des Morgenlandes Bd. 5, S. 137. 1844.

Vor allem ist weiter zu beachten eine Schrift von *Ṣafî al Dîn*, die von C. de Vaux eingehend behandelt worden ist. Sie enthält zahlreiche physikalisch-akustische Bemerkungen, die z. T. wohl höher als diejenigen von *al Fârâbî* stehen (J. asiat. [8] Bd. 18, S. 279. 1891).

Die verschiedenen arabischen Enzyklopädien widmen der Musik eingehende Besprechungen, so die *Mafatîḥ al 'Ulûm* (S. 235), ein erstes Kapitel behandelt die Musikinstrumente. Ferner die Schriften der *Ichwân al Ṣafâ* (Bombayer Druck Bd. 1, S. 84. Propädeutik der Araber von F. Dieterici S. 100); ferner das Werk von *al Sachâwî* (*al Anṣârî*) (S. 92). Auch *H. Chalfa* hat zwei Artikel, einen über die musikalischen Instrumente Bd. 1, S. 399, einen über die Wissenschaft der Musik Bd. 6, S. 255.

Eine ganze Reihe von Fragen über die Musik, die Erfinder der einzelnen Instrumente, die Töne u. s. w. stellt *al Ǧâḥiẓ* an *'Abd al Wahhab* in dem Werk von der runden und viereckigen Gestalt (Tria opuscula ed. Vloten S. 141 ff.).

Noch hingewiesen sei auf R. G. Kiesewetter, Die Musik der Araber. Leipzig 1842, wo auch zahlreiche Musikinstrumente aufgeführt sind, ebenso auf Casiri Bd. 1, S. 528, der 31 Instrumente aufzählt.

Sehr eingehend hat sich mit der arabischen Musik selbst M. Collangettes (J. asiat. [10] Bd. 4, S. 365. 1904 u. Bd. 8, S. 149. 1907) befaßt, der nach einer kurzen Geschichte derselben eine sehr vollständige Bibliographie mitteilt und dann die Musik selbst behandelt.

Grundlegend hat unser großer Physiker und Physiologe H. von Helmholtz die arabisch-persischen Tonsysteme in seinen Tonempfindungen behandelt (2. Aufl. S. 440. 1870).

Fast ebenso heißt es bei *al Sachâwî* (S. 93): Die praktischen Musiker stellen sich die Töne, die aus ihnen sich ergebenden Harmonien und, was mit ihnen zusammenhängt, nur insofern vor, als sie von [bestimmten] Instrumenten gehört werden, durch die ihr Gehörtwerden bedingt ist. Die

poniert werden, und welche Arten man anwenden muß, damit sich ihre Wirkung möglichst eindringlich und weittragend gestaltet. Sie besteht aus zwei Wissenschaften, der angewandten und der theoretischen Musikwissenschaft.

Bei der angewandten Musikwissenschaft ermittelt man die Arten der Harmonien, welche man wahrnimmt an den Instrumenten, welche, sei es durch die Natur, sei es durch die Kunst, dafür bestimmt sind. Die natürlichen Instrumente sind der Kehlkopfdeckel (epiglottis) und das Zäpfchen und, was sich in diesen befindet, ferner die Nase. Zu den künstlichen gehören die Flöte, die Kithara u. s. w. Der Künstler der angewandten Musik bildet die Töne (neuma *Naġma*), Melodien und alles, was mit ihnen zusammenhängt insofern als sie in den Instrumenten vorkommen, die man bei ihrer Erzeugung anzuwenden pflegt. Die theoretische Musikwissenschaft behandelt die Lehre von jenen Dingen, dabei sind diese vorgestellt; sie gibt weiter die Ursachen von allem, woraus die Melodien zusammengesetzt sind, und zwar nicht insofern, als sie in der Materie auftreten, bezw. selbst Materie sind, sondern in absoluter Weise und unabhängig von einem jeden Instrument und einem jeden Stoff. Sie behandelt sie entsprechend dem, wie sie in gleicher Weise bei jedem Instrument und bei jedem Körper [jeder Substanz] gehört werden.

Die theoretische Musikwissenschaft zerfällt in fünf große Teile. Der erste handelt von den Prinzipien und den ersten Dingen, die bei der Erfindung der Gegenstände dieser Wissenschaft angewandt werden, er handelt ferner davon, wie

---

Instrumente sind entweder die natürlichen, wie der menschliche Kehlkopf, oder die künstlichen, wie die musikalischen Instrumente. Die theoretische Musikwissenschaft betrachtet die Töne u. s. w. nur, insofern man sie allgemein von irgendeinem beliebigen Instrument hört, und nicht insofern, als sie bei einer bestimmten Materie oder einem bestimmten Instrument auftreten.

Bei der Bearbeitung dieses Abschnittes hat mir, wie schon erwähnt, Herr Prof. Collangettes in Beyrut in ausgiebigem Maße seine Hilfe geliehen und mir die unten mitgeteilten Bemerkungen zur Verfügung gestellt. Da der lateinische Übersetzer nicht immer das Arabische verstanden hat, so muß oft der Sinn erraten werden, bezw. muß man durch Konjekturen den ursprünglichen Text rekonstruieren.

²) (Zu S. 93.) Das Wort harmonia entspricht dem griechischen *ἁρμονία*, dem arabischen *Laḥn* und unserem Melodie.

man bei der Anwendung dieser Prinzipien verfährt, wie diese Kunst erfunden wurde; aus welchen und wie vielen Dingen sie zusammengesetzt ist, und wie der, der ihren Inhalt erforschen will, beschaffen sein muß. Der zweite Teil handelt von den Aufgaben[1]) (der Grammatik) dieser Kunst, nämlich von der Erfindung der Töne, der Kenntnis der Zahl der Töne, wie viel ihrer sind, wie viele Arten sie besitzen; weiter gibt er an die Intervalle[2]) der einen zu den anderen und erläutert all jenes, weiter bespricht er die Arten ihrer Geschlechter und Systeme[3]), aus denen sie so zusammengesetzt werden, daß man aus ihnen das, was man will, empfängt und aus ihnen Melodien komponiert. Der dritte Teil handelt von der Übereinstimmung, welche in den Wurzeln[4]) (radices, *Uṣûl*) dargelegt wird, mit den Ausführungen und Darlegungen über die Arten der künstlichen Instrumente, welche für sie [die Töne] hergestellt werden, und darüber, wie sie alle bei ihnen auftreten und gelagert sind, entsprechend der Abmessung und Anordnung[5]), die in den Wurzeln dargelegt werden. Der vierte Teil handelt von den Arten der natürlichen Rhythmen[6]), welche die Maße[7]) (Zeit, mesure) der Töne sind. Der fünfte Abschnitt handelt allgemein von der Komposition der Melodien[8]), dann von der Komposition der

---

[1]) Dispositionibus hujus artis. Falls dies ein technischer Ausdruck ist, so läßt sich seine Bedeutung nicht feststellen; doch gibt die obige Übersetzung guten Sinn.

[2]) Proportiones *(Nisbât)* sind die musikalischen Intervalle, *Bu'd*, die sich aus ihnen ableiten.

[3]) Speciebus ordinis earum et situum ipsarum. Hier handelt es sich ohne Zweifel um die Ton- oder Klanggeschlechter, welche durch die Reihenfolge der Intervalle gegeben sind und mit dieser sich ändern; ferner um die Systeme, welche von Gruppen der Geschlechter gebildet sind, bei denen eine Note einen Wert nicht nur durch das Geschlecht, sondern auch durch die Lage im System hat (*κατὰ θέσιν* und *κατὰ δύναμιν*).

[4]) Radices. Der *Aṣl* ist das Geschlecht des ersten Vierklanges eines Systemes.

[5]) Mensurationem et ordinem qui declaratur in radicibus. Es handelt sich wahrscheinlich um die jedem System eigene Applikatur (doigté), die durch die „Wurzel" bestimmt ist.

[6]) Casuum. Der Übersetzer hat ohne Zweifel verwechselt *Waqa'* und *Îqa'*, er hat „Fälle" statt „Rhythmen" genommen.

[7]) Pondera. Der Übersetzer übersetzt *Wazn* mit Gewicht.

[8]) Der 5. Teil behandelt die Kompositionslehre, sei es, daß sie sich auf die Musik für sich bezieht, sei es, daß die Musik mit der Poesie ver-

reinen Melodien, welche in den metrischen Gedichten verwendet werden. Er behandelt ferner, wie die Kunst beschaffen sein muß entsprechend den speziellen Zielen der Melodien; er lehrt die Maßnahmen kennen, durch die man sie eindringlicher macht, so daß sie möglichst vollkommen den Eindruck erwecken, für den sie geschaffen sind.

Die Wissenschaft von den Gegenständen mit Gewicht[1])

umfaßt von der Wissenschaft der schweren Körper zwei Gebiete; erstens betrachtet sie diese Gegenstände, insofern man sie mißt oder mit ihnen mißt, es ist dies eine Untersuchung über die Prinzipien entsprechend den Bewegungen an den Gewichten, oder zweitens sie behandelt die schweren Gegenstände, welche bewegt werden, oder mit welchen man bewegt. Dies ist eine Untersuchung über die Prinzipien der Instrumente, mit welchen man schwere Gegenstände hebt, und auf welchen sie von Ort zu Ort bewegt werden.

---

bunden ist, weiter die Hilfsmittel, welche man bei der Komposition anwenden muß, um die verschiedenen Wirkungen auf die Seele zu erzielen. *Al Fârâbi* behandelt sie in seinem Werk über Musik sehr ausführlich.

Die Musikwissenschaft behandelt also in 5 Abschnitten folgende Gegenstände: 1. Prinzipien der Akustik und Physiologie, Geschichte, Eigenschaften des Musikers. 2. Grammatik der Musik, Intervalle, Geschlechter, Systeme. 3. Konkordanz der Geschlechter, Instrumente, Applikatur entsprechend den Geschlechtern. 4. Rhythmus. 5. Komposition, Musik für sich, Musik und Poesie, Anpassung an die Empfindungen.

[1]) Zu der Wissenschaft von den Gewichten u. s. w. vgl. Beiträge V, S. 427 und Beiträge VI, S. 7 ff. Eine Übersicht über die Wagen enthält die Programmschrift (Forchheim 1906) von Dr. Ibel, die demnächst in erweiterter Gestalt erscheinen wird.

Zu der Wissenschaft von dem Bewegen der Lasten vgl. Beiträge V, S. 407, sowie VI, S. 18. Gelegentlich einer Betrachtung über die verschiedenen Arten des Ruderns kommt *'Abd al Laṭîf* (Rélation de l'Égypte) (Text von White. Göttingen 1789, S. 97. Übersetzung von S. de Sacy S. 300) auf diese Wissenschaft zu sprechen: In *'Irâq* wird so gerudert, daß sich das Boot nach dem Punkt bewegt, nach dem die Ruderer blicken, in Ägypten in entgegengesetzter Richtung. Dafür, welche der Methoden die bequemere ist, den Beweis zu liefern, ist die Aufgabe der Naturwissenschaft (Physik) und der Wissenschaft vom Bewegen der Lasten (*'Ilm Taḥrîk al Aṯqâl*).

Die Wissenschaft von den Kunstgriffen (Ingenium) lehrt, wie man es anstellt, damit all das, dessen Beschaffenheit in den oben nach Inhalt und Beweis behandelten Doktrinen auseinandergesetzt ist, bei den natürlichen Körpern tatsächlich in Wirksamkeit tritt, wobei es von ihnen aufgenommen wird. Diese spezielle Wissenschaft ist nötig, weil jene Wissenschaften nur Betrachtungen an Linien, Oberflächen, Körpern und den übrigen Dingen, die hier in Frage kommen, insofern anstellt, als sie gedacht und von den natürlichen Körpern losgelöst sind.

Wir wenden jene Lehren an, indem wir sie kraft unseres Willens und mit Hilfe unserer Geschicklichkeit in den natürlichen Körpern zur Erscheinung kommen lassen. Dazu müssen sowohl die obigen Eigenschaften als auch die Körper selbst in passender Weise vorbereitet werden. — Dies zu tun ist die Aufgabe der Wissenschaft der Ingenia[1]).

Zu der Wissenschaft der Ingenia gehören die Ingenia bei den Zahlen; deren gibt es mehrere Arten, so die bei jenen zu unserer Zeit mit den Namen *Algebra* und *al Muchalata*[2]) benannte Lehre und dieser ähnliches, obgleich diese Wissenschaft der Zahl und der Geometrie gemeinsam ist. Sie selbst umfaßt die Arten, wie man sich beim Auffinden von Zahlen anstellt, die bei den Dingen angewandt werden, deren Grundlage Euklid von den rationalen und irrationalen Größen in seinem zehnten Buch über die Elemente gab, und darin was nicht in jedem Buch erwähnt wird. Dies ist der Fall, weil das Verhältnis der rationalen und irrationalen Größen gleich dem Verhältnis einer Zahl zu einer Zahl ist. Jede Zahl steht in Beziehung (compar, relatus) zu irgendeiner rationalen oder irrationalen Größe. Findet man daher Zahlen, welche den Proportionen der Größen entsprechen, so findet man auch jene Größen auf irgendeine Weise. Daher nimmt man an, daß gewisse rationale Zahlen rationalen Größen entsprechen und gewisse irrationale Zahlen irrationalen Größen.

Hierher gehören ferner die geometrischen Ingenia, deren es sehr viele gibt, ein Teil derselben bildet die Grundlage

[1]) Dieser Absatz ist im Original viel weitschweifiger dargestellt, wie dies bei solchen Betrachtungen bei den mittelalterlichen Philosophen so oft der Fall ist.

[2]) Das Wort ist natürlich *Muqabala*.

der Architektur (ars cementaria). Weiter gehört hierher das Ingenium bei der Messung der verschiedenen Arten der Körper und bei den zum Heben dienenden Instrumenten, weiter gehören hierher die Musikinstrumente sowie die Herstellung der Instrumente mehrerer praktischer Künste, wie der Bogen und anderer Arten von Waffen. Hierher gehört das Ingenium beim Sehen (ingenium aspectuale), bei der Kunst, welche die Augen zur Erkenntnis der wirklichen Beschaffenheit entfernter Gegenstände führt, bei der Kunst der Spiegel und der Wissenschaft von den Spiegeln, wenn es sich um die Stellen handelt, welche die Strahlen [1]) zurückgeben, reflektieren, umkehren oder brechen; hierdurch erfährt man auch die Stellen, welche die Sonnenstrahlen nach anderen Körpern zurücksenden; daraus entsteht die Kunst der Brennspiegel und der Ingenia bei ihnen. Hierher gehört auch das Ingenium bei der Kunst der wunderbaren Gewichte [2]) und der bei sehr vielen Künsten benutzbaren Instrumente.

Das oben erwähnte und die dabei eine Rolle spielenden Ursachen bilden daher die Wissenschaften der „Ingenia"; sie sind die Grundlagen der praktischen bürgerlichen Künste, welche Anwendung finden bei den Körpern, Figuren, der Ordnung, den Lagen und bei der Messung; dahin gehört die Architektur und die Zimmermeisterei u. s. w.

Das obige sind also die Doktrinen und deren Arten.

Bemerkungen.

Die von *al Fârâbî* und den späteren, wie *Ibn Sînâ*, *al Anṣârî*, *Ḥaǵî Chalfa*, gegebene Einteilung der Mathematik geht auf griechische Vorbilder zurück, und zwar wahrscheinlich auf *Geminus*, dessen Ausführungen uns bei *Proclus* erhalten sind [3]). Er teilt die Gebiete der Mathematik in solche, welche die Fragen

---

[1]) Wohl hier die vom Auge ausgehenden Strahlen.

[2]) Hier ist wohl an die Schnellwage gedacht.

[3]) Procli Commentarii ed. G. Friedlein. Leipzig 1873, vor allem S. 38 ff. — Vgl. hierzu ferner Tittel, De Gemini Stoici etc. Dissert. Leipzig 1895 und J. G. van Pesch, De Procli Fontibus Dissert. Leiden 1900. Dabei ist auch erörtert, welche Stellen bei Proclus von Geminus entnommen sein können. Cantor, Gesch d. Math. 2. Aufl., Bd. 1, S. 145. — Geminus von Rhodus lebte im letzten Jahrhundert vor Christus.

rein abstrakt behandeln, und in eine solche, welche sich mit sinnlich wahrnehmbaren Gegenständen befassen. Zu den ersten gehören die beiden wichtigsten Gebiete, die Arithmetik und die Geometrie. Zu den zweiten Mechanik, Astronomie (Astrologie), Optik (ὀπτικά), (Perspektiva), Geodäsie, Musik (Canonica) und angewandte Arithmetik (λογιστική), denen sich noch die Mechanik anschließt. Ausgeschlossen ist die Kriegswissenschaft, die Geschichtschreibung und die Medizin, obwohl diese mannigfach die Mathematik verwenden und verwenden müssen.

Die Geometrie behandelt entweder ebene oder räumliche Gebilde (Stereometrie), die Arithmetik entweder lineare oder ebene oder räumliche Zahlen. Die Geodäsie und die Logistik wenden die Resultate der ersten zwei Gebiete auf Vermessung der wirklichen körperlichen Gebilde und die praktischen Aufgaben an. Die Optik teilt sich erstens in eine im engeren euklidischen Sinne; sie behandelt die Sehstrahlen (ὄψις) wie Linien und die Winkel, welche aus diesen Sehstrahlen entstehen. Die weiteren Ausführungen über die optischen Täuschungen sind denen von *al Fârâbî* ähnlich. Ein zweiter Teil behandelt die Spiegel, ein dritter die Skenographia oder Perspektive, sie lehrt wie in den Bildern die Dinge nicht entsprechend unförmlich erscheinen, trotz deren Entfernung und Höhe.

Hierzu kommt die Mechanik; zu beachten ist, daß diese von *Proclus* fast an das Ende gestellt wird. Die Mechanik, ein Teil des Gebietes, das sich mit den sinnlich wahrnehmbaren und materiellen Dingen befaßt. Sie zerfällt wieder in drei Teile.

Die Herstellung von Instrumenten (ὀργανοποιική), so der Kriegsinstrumente nach *Archimedes*.

Die Herstellung von Wunderinstrumenten, die durch Luft (nach Heron und Ktesibios), durch Gewichte (deren Nichtgleichgewicht die Bewegung, deren Gleichgewicht die Ruhe nach Timäus[1]) bedingt) oder durch Sehnen und Stricke bewegt werden.

Zu der Mechanik gehört dann die Lehre vom Gleichgewicht und dem Schwerpunkt, die Lehre von der Bewegung der Sphäre

[1]) Vielleicht der Pythagoreer Timaeus, vgl. Christ, Griech. Litteraturgeschichte. 4. Aufl., S. 426 u. 461. Cantor, Gesch. d. Math. Bd. 1; vgl. auch Procli commentarius in Platonis Timaeum C. I, 1, wonach dieser eine Schrift περὶ φύσεως geschrieben haben soll.

(die von *Archimedes* konstruierte Vorrichtung) und von allem, was die Materie bewegt.

Daran schließt sich die Besprechung der Astronomie, zu der auch die Gnomonik (die Lehre von den Gnomonen) (Schatteninstrumenten) und deren Verwendung gehört, weiter die Meteoroskopia, welche die Höhe und Abstände der Gestirne mißt, die Dioptrik, die die Gestirne mit dioptrischen Instrumenten untersucht.

Die sechs mathematischen Wissenschaften werden oft zu zweien zusammengefaßt. Geometrie und Arithmetik, Optik und Musik, Mechanik und Astronomie. *Sextus Empiricus* behandelt Geometrie, Arithmetik, Astrologie (d. h. Astronomie) und Musik.

Die Araber haben die obige Einteilung noch etwas genauer im einzelnen durchgeführt. Das eine oder andere Gebiet, das für sie keine Bedeutung hatte, wie die Skenographia, ist auch fortgefallen.

Die Einteilung der mathematischen Wissenschaften in die vier Teile Arithmetik, Geometrie, Musik und Astronomie findet sich im Mittelalter immer wieder. Für sie ist zum ersten Male von Boethius († 525) das Wort Quadruvium benutzt, um den Kreuzweg der viergeteilten mathematischen Wissenschaften zu bezeichnen, während Cassiodorus († ca. 575) sie die vier Pforten der Wissenschaften genannt hat. Mit dem Quadruvium zusammen bildet das Trivium, nämlich Grammatik, Rhetorik und Dialektik, die sieben freien Künste[1]).

Bei Cassiodorus[2]) und im Anschluß daran fast wörtlich bei Isidorus[3]) († 636) heißt es etwa: Die Mathematik, welche wir lateinisch eine „scientia doctrinalis" nennen können, ist eine Wissenschaft, welche die abstrakte Menge betrachtet. Eine abstrakte Größe ist eine solche, welche wir mittelst des Verstandes von der Materie oder anderen Akzidentien trennen, wie „gleich, ungleich" oder andere dergleichen, und allein durch Vernunftschlüsse behandeln. Sie hat vier Arten, nämlich die Arithmetik, die Geometrie, die Musik und die Astronomie. Die Arithmetik ist die Wissenschaft von der zählbaren Größe an sich. Die Geometrie ist die Lehre von der unbeweglichen Größe

[1]) Vgl. z. B. hierzu Cantor, Gesch. der Mathematik, 2. Aufl., Bd. 1, S. 529 ff. Vgl. auch A. Appuhn. Erlanger Dissert. 1900.

[2]) Cassiodorus. Migne, Series latina Bd. 10, S. 1203 ff.

[3]) Isidorus. Migne, Series latina Bd. 82, S. 153; vgl. auch Rabanus Maurus (776—856) in De clericorum institutionibus lib. III, cap. XXI und folgende. Migne, Series latina Bd. 10, S. 398 und folgende.

und den Gebilden (formarum). Die Musik ist die Wissenschaft, welche von den Zahlen handelt, die man bei den Tönen findet. Die Astronomie ist die Wissenschaft, die den Lauf der Himmelskörper, deren Figuren und das Verhalten (habitudines) der Sterne betrachtet. — (Hier fehlt also gegenüber von *al Fârâbî* die Lehre von der Optik, den Gewichten und den Ingeniis; die erste haben die Araber, wohl veranlaßt durch die Optik des Euklid, die zweite infolge der wachsenden Bedeutung des Wägens bei dem Handel und die letzte im Anschluß an die Schriften Herons und Proklus eingeführt.)

Eingehende Betrachtungen über die Beziehungen der einzelnen Wissenschaften zu den natürlichen Körpern, der reinen Geometrie und Arithmetik, von denen die letztere als die einfachere bezeichnet wird, zu der Lehre von den Gewichten, der Musik, den bewegten Sphären, der Optik, der Astrologie finden sich in *Ibn Sînâ's Schifâ*[1]) (Genesung)[2]).

---

[1]) Nach dem Druck in Venedig 1508. Sufficientia lib. I, Cap. 8, fol. 18 v. unter dem Titel: „Was die Scientia naturalis erstreben muß und worin sie mit anderen Wissenschaften zusammenhängt." Sufficientia ist bei lateinischen Übersetzungen der Titel des obigen Werkes von *Ibn Sînâ*. Hortens treffliche Übersetzung ist noch nicht so weit gediehen.

[2]) Eine sehr eingehende Einteilung der Wissenschaften, die sich mannigfach von den sonstigen unterscheidet, geben die *Ichwân al Ṣafâ*. Sie ist in der 7. Dissertation über die theoretischen (*ʿilmija*) Künste enthalten (Dieterici, Logik S. 1 und 10; Bombayer Ausgabe S. 13). Dieselbe im einzelnen wiederzugeben hat keinen Zweck. Erwähnt sei nur, daß zu den Vorstudien die Bildungswissenschaften, von denen die meisten dazu dienen, um dem Lebensunterhalt nachzugehen und die Angelegenheiten des Lebens wohl zu ordnen, gerechnet werden: die Wissenschaft der Zauberei, der Beschwörung, der Chemie und der *Ḥijal* (Kunstgriffe) und was diesen ähnlich ist.

Die Künste, die an sich vorzüglich sind, sind die Künste der Taschenspieler (*Muschaʿwid*), der Maler, der Musiker u. s. w. Die Taschenspielerkunst ist nichts anderes als Schnelligkeit der Bewegung und Verbergen der Ursachen, so daß, während die Toren lachen, der Verständige sich über die Schlauheit des Künstlers freut. (Bombay 1_2, S. 33. Dieterici, Logik S. 94.)

Die mathematischen Wissenschaften zerfallen in: 1. die Mathematik, 2. die Geometrie (bald als *Ǵûmatrîjâ*, bald als Handasa bezeichnet), 3. die Astronomie, 4. die Musik, 5. die Geographie, 6. das Verhältnis in der Arithmetik, der Geometrie und der Komposition (*Taʾlîf*).

Über Lösungen in Gemischen von Alkohol und Wasser.

Von Ernst Cuno.

Aus dem physikalischen Institut der Universität Erlangen.

Es wurden Versuche angestellt über die Zusammensetzung zweier flüssiger Schichten, wie sie beim Lösen gewisser Salze in Alkoholwassergemischen auftreten. Untersucht wurden Kaliumkarbonat und Mangansulfat. Bezieht man den Salzgehalt und den Alkoholgehalt dieser Schichten auf 100 g Wasser, und wählt den Alkoholgehalt als X-Achse und den Salzgehalt als Y-Achse eines rechtwinkeligen Koordinatensystems, so erhält man, wenn man die verschiedenen oberen und unteren Schichten aufträgt (bei derselben Temperatur), eine Kurve, die im ersten Quadranten verläuft, nach unten konvex ist und sich den beiden Achsen nähert, um schließlich, wie sich aus den theoretischen Arbeiten von Schreinemakers[1]) und den experimentellen von B. R. de Bruyn[2]) ergibt, in die Kurve überzugehen, die das Gleichgewicht zwischen gesättigten Lösungen und dem Salz oder festen Hydraten darstellt. Fig. 1 zeigt diese „Schichtungskurven“ für Kaliumkarbonat bei 25°.

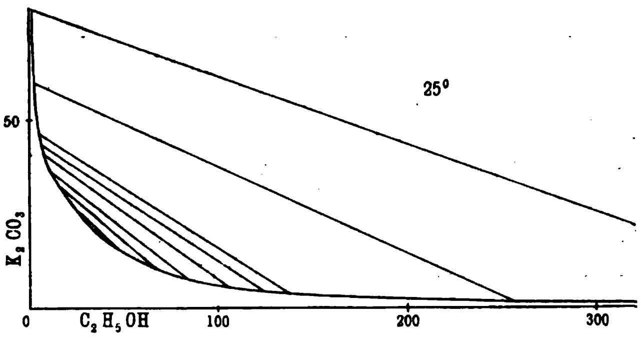
Eine Lösung, die zwischen der X- und Y-Achse und dieser Kurve liegt, ist ungesättigt; liegt aber die Lösung innerhalb der Kurve, so zerfällt sie in die beiden Lösungen, deren Zusammensetzung durch die Endpunkte der durch den betreffenden Punkt gehenden Strecke gegeben ist.

Aus den Versuchen hat sich ergeben, daß die Temperatur bei Kaliumkarbonat und Mangansulfat sehr wenig Einfluß so-

---

[1]) F. A. H. Schreinemakers. Zeitschr. f. phys. Chem. 22, 93 u. 515. 1897, sowie 25, 305. 1898.

[2]) B. R. de Bruyn. Zeitschr. f. phys. Chem. 32, 63. 1900.



Figur 1.

wohl auf den Eintritt der Schichtenbildung, als auch auf die Zusammensetzung der beiden Schichten ausübt.

Die kritische Lösung, d. h. die Lösung, bei der die beiden Schichten einander gleich werden, die also durch den Punkt dargestellt wird, wo die beiden Kurventeile für die obere und untere Schicht zusammentreffen, hat bei Kaliumkarbonat für die untersuchten Temperaturen (25°, 40° und 60°) die gleiche Zusammensetzung.

Die Änderung der Schichtungskurven mit der Temperatur erfolgt bei Kaliumkarbonat derart, daß für die oberen Schichten die Schichtungskurve für eine höhere Temperatur höher liegt wie für eine niedrigere Temperatur. Für die unteren Schichten mit sehr großem Salzgehalt ist dasselbe der Fall. Bei mittlerem Salzgehalt schneiden sich die Kurven, und gehen dann alle durch den kritischen Punkt.

Sehr verschieden verhalten sich Kaliumkarbonat und Mangansulfat beim Lösen in Alkohol-Wassergemischen. Während das erstere sich auch dann noch löst, wenn bereits Schichtenbildung eingetreten ist, erhält man beim Lösen von Mangansulfat niemals Schichtenbildung, indem das Salz ungelöst bleibt. Man erhält bei letzterem Schichtenbildung, indem man einer Lösung des Salzes in Wasser Alkohol zusetzt.

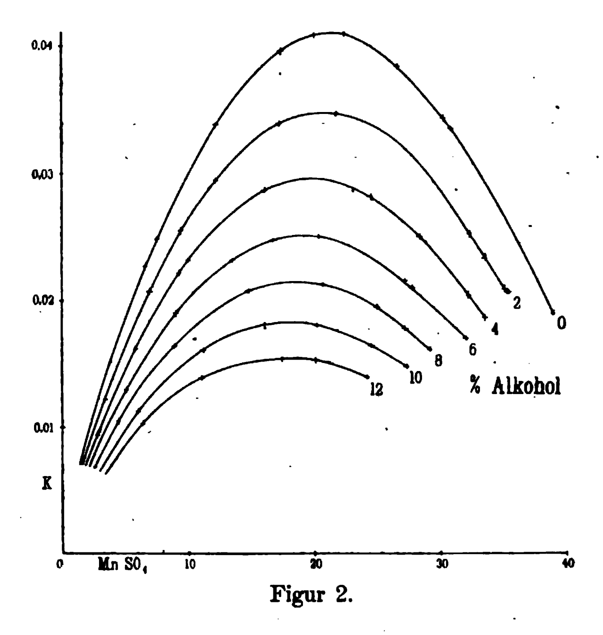
Der Bodländersche Ausdruck $\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$ [1], sowie der von W. Herz und M. Knoch $\frac{(S+A)\cdot W}{S+A+W}$ [2] (A, W und S sind die

[1]) G. Bodländer. Zeitschr. f. phys. Chem. 7, 314. 1891.

[2]) W. Herz u. M. Knoch. Zeitschr. f. anorg. Chem. 46, 193. 1905.

Mengen Alkohol, Wasser und Salz in 100 ccm der Lösung) zeigen sich für mittleren Alkoholgehalt ziemlich gut konstant.

Leitfähigkeitsbestimmungen ergaben, daß sich das Maximum der Leitfähigkeit, das bei Lösungen von Kaliumkarbonat und Mangansulfat in reinem Wasser auftritt, sich mit steigendem Alkoholgehalt zu Lösungen mit sinkendem Salzgehalt verschiebt. Die Leitfähigkeit nimmt mit wachsendem Alkoholgehalt bei gleichem Salzgehalt sehr rasch ab. Fig. 2 zeigt die Leitfähig-



Figur 2.

keitskurven für Lösungen von Mangansulfat in Gemischen von Alkohol und Wasser bei 15°. Dabei bezieht sich der Alkohol- und Salzgehalt auf 100 g der Lösung, und als Einheit der Leitfähigkeit K wurde die Leitfähigkeit eines Körpers angenommen, von dem eine Säule von 1 cm Länge und 1 qcm Querschnitt den Widerstand 1 Ohm besitzt.

Chlorretention bei künstlich erzeugtem Fieber.

Von Edgar Grünbaum.

Aus dem physiologischen Institut der Universität Erlangen.

Wäre es auch irrig, die Bedeutung eines Stoffes für den Haushalt des menschlichen Körpers allein nach seiner Umsatzgröße abzuschätzen, so weist doch die Unveränderlichkeit der hohen Werte des Kochsalzes im Harn — 11 bis 15 g pro die, das ist fast die Hälfte des Harnstoffwertes — auf eine große Bedeutung dieses chemisch anscheinend so gleichgültigen Körpers für den menschlichen Stoffwechsel hin. Und mit größter Zähigkeit — das gehört zu den physiologisch festgestellten Tatsachen — hält der tierische Körper einen gewissen eisernen Bestand an Kochsalz fest. Alle bisher gemachten Erfahrungen auf dem Gebiet des Mineralstoffwechsels haben diese Tatsache immer wieder bestätigt. „Es besteht... eine gewisse Breite des Kochsalzes in den Säften und Geweben; ebendieselbe bewegt sich in engen Grenzen; das Minimum und Maximum liegen sich so nahe, daß der Prozentgehalt kaum eine Änderung erfährt" [1]. Hält so der Tierkörper mit großer Zähigkeit den relativen Chlorgehalt seiner Gewebe unter normalen Umständen konstant, so ist um so auffallender und merkwürdiger die Tatsache, daß unter den veränderten Bedingungen, unter die die Lebensvorgänge bei vielen fieberhaften Infektionskrankheiten gestellt werden, der Chlorstoffwechsel eine obigem Gesetz anscheinend gründlichst widersprechende Änderung erfährt.

Soviel ich sehe, hat zuerst Redtenbacher im Jahre 1850 auf die Tatsache aufmerksam gemacht, daß bei Pneumonie eine außerordentliche Verminderung der Harnchloride, die bis zu deren völligem Verschwinden sich steigern kann, statthat. Er führte das für den speziellen Fall der Pneumonie auf die Retention des Chlors bei Bildung des Lungenexsudates zurück.

[1]) C. v. Voit, Handb. d. Physiol. des Stoffwechsels. Bd. VI von Hermanns Handb. d. Physiologie, S. 365.

Unter Retention ist in unserem Falle kein dauernder Vorgang, sondern nur das zeitweilige Zurückbleiben der ausgeführten Chloridmengen hinter der Einfuhr zu verstehen, eine Differenz, die in einer der krankhaften Störung folgenden Periode durch länger oder kürzer dauernde Mehrausfuhr wieder zum Ausgleich gebracht wird.

Die weitere Literatur, eine Kasuistik, die das Phänomen der Chlorretention während des Fiebers und der Mehrausscheidung des Chlors nach der Entfieberung auch für andere fieberhafte akute und subakute Infektionskrankheiten nachweist, ist nicht umfangreich.

Eine Übersicht dieser Literatur für die Zeit bis 1906 ist dem kurzen Abschnitt über unser Thema angefügt, der, von F. Kraus bearbeitet, sich in v. Noordens Handbuch der Pathologie des Stoffwechsels findet. Eingehendere Literaturangaben, insbesondere auch unter Berücksichtigung der ausländischen Veröffentlichungen neuerer Zeit, bringt Schwenkenbecher in seinem ausgezeichneten kritisch sichtenden Aufsatz: Über den Kochsalzstoffwechsel bei Infektionskrankheiten. (Medizinische Klinik 1907, Nr. 28 und 29.)

Nach dieses Autors Angaben ist die charakteristische Änderung der Cl-Ausscheidung bisher festgestellt außer bei Pneumonie bei Typhus abd., Typhus exanthem., Febris recurrens, Masern, Scharlach, auch Angina und Erysipel. Nach einer neueren, im letzten Halbjahr veröffentlichten Arbeit von A. Mayer[1]) zeigt auch eine so eminent chronisch verlaufende Infektionskrankheit wie die Phthise eine Retention der Chloride.

Etwas näher eingehen möchte ich noch auf die viel angeführte Arbeit von Röhmann[2]), weil noch öfter Gelegenheit sein wird, auf diese sehr sorgfältige Untersuchung und die daraus gezogenen Schlußfolgerungen zurückzukommen.

Röhmann hat in der medizinischen Klinik der Charité (v. Leyden) drei Fälle von Pneumonie und je einen Fall von Typhus exanthem., Masern, akutem Gelenkrheumatismus und Ileotyphus auf ihren Chlorstoffwechsel unter Berücksichtigung des Ge-

---

[1]) A. Mayer, Zur Kenntnis des Mineralstoffwechsels der Phthisiker. Deutsches Archiv für klinische Medizin, Bd. 90, Heft 3 und 4.

[2]) Röhmann, Über die Ausscheidung der Chloride im Fieber. Zeitschrift für klinische Medizin 1880, Bd. 1.

haltes der Nahrung, der Fäzes und des Harnes an Chlor untersucht. In allen fünf Fällen von akuter Infektion mit Fieber ist eine sichere, zuweilen bis zu einer Höhe von 11½ g sich steigernde Chlorretention nachzuweisen, bei zweien davon, bei denen aus äußeren Gründen die Untersuchung nicht gründlich genug durchgeführt werden konnte (Typhus exanth. und Morbilli), drückt sich eine sichere Tendenz zur Chlorretention im Versuchsergebnis aus. Die beiden subakuten Fälle (Gelenkrheumatismus und Ileotyphus) zeigen nicht das charakteristische und eindeutige Verhalten der akuten Fieberkrankheiten. Immerhin sind während des längeren Verlaufes abwechselnd Perioden von Chlorretention und Mehrausscheidung deutlich zu erkennen.

Warum kann nun die Frage von der Chlorretention bei fieberhaften Erkrankungen noch nicht mit unbestrittener Sicherheit bejaht oder verneint werden? Die vorhandene Möglichkeit einer ganz unzweideutigen Fragestellung und der klar vorgezeichnete einfache Weg der Methodik lassen diese immer noch bestehende Unsicherheit in der Deutung der Untersuchungsresultate verwunderlich erscheinen. In seiner oben schon erwähnten Arbeit gibt Schwenkenbecher eine Zusammenstellung und Besprechung der Gründe für diese Tatsache. Vor allem mangelnde Kenntnis des physiologischen Kochsalzwechsels beim Menschen, der ja der Beurteilung pathologischer Veränderungen unbedingt als für den Vergleich maßgebend zugrunde gelegt werden muß, und Außerachtlassung wichtiger Faktoren des Chloridwechsels, wie z. B. des Wasserwechsels, und von erheblichen Ausfuhrquellen, wie Schweiß und Sputum, außerdem und nicht zuletzt die Unmöglichkeit einer so genauen Versuchsanordnung, wie sie von C. v. Voit für derartige Experimente vorbildlich angegeben und verlangt worden ist, beim Menschen und namentlich beim kranken, vielfach sogar delirierenden oder somnolenten Menschen sind die hauptsächlichsten davon. Trotzdem kommt Schwenkenbecher am Schlusse seiner Arbeit auf Grund eingehendster Würdigung aller Tatsachen und der vorliegenden Versuchsergebnisse zu der Annahme, „daß im Verlaufe zahlreicher Infektionskrankheiten (hinzuzufügen wäre ‚fieberhafter') eine Chlorretention stattfindet, die in der Regel gering ist und bald wieder ausgeglichen wird". Mehr zu folgern wäre bis heute nicht erlaubt. Aber ist die Chlorretention eben nur vielen Infektionen als

solchen spezifisch eigen — nicht allen, z. B. fehlt sie beim Malariaanfall, in dem eher eine Chlor-Ausschüttung beobachtet ist —, oder ist es der fieberhafte Prozeß als solcher, dem die Zurückhaltung der Chloride zuzuschreiben ist? Diese Fragestellung wies auf den experimentellen Weg hin, und gern folgte ich der gütigen Anregung des Herrn Prof. Dr. O. Schulz, die Lösung der Frage unter solchem Gesichtspunkt in Angriff zu nehmen.

Während ich noch mit den Vorarbeiten der weiter unten folgenden Versuche beschäftigt war, wurde mir durch die Güte des Herrn Prof. O. de la Camp Gelegenheit geboten, an einem hierzu geeigneten klinischen Fall, einer subakuten Erkrankung beim Menschen, den Kochsalzstoffwechsel zu verfolgen. Der fünf Jahre alte Knabe B. St. erkrankte am 29. IV. und wurde am 30. IV., mit typischen Skarlatina-Exanthem bedeckt und 39,2° Temperatur, in der Universitäts-Kinderklinik isoliert. Das Fieber (siehe Kurve) erreichte mit 40,6° am 2. V. seine höchste Spitze, um dann innerhalb vierzehn Tagen mit Ausnahme einer kurzen nochmaligen Steigerung am 11. und 12. V. stetig lytisch abzufallen. Die Nahrung des Kranken bestand aus Milch, Eiern, Kakao (bereitet aus Kakao, Hafermehl, Milch, Wasser und Zucker in stets gleichem Verhältnis), Zwieback, Orangen- und Zitronenlimonade, Bouillon (auch mit Ei), Kaffee und Tee (mit Milch), Kirschenkompot. Hiervon wurde Cl-frei oder so gut wie Cl-frei gefunden das Kakaopulver, das Hafermehl, das Wasser, der Zwieback, Orangen- und Zitronenlimonade, Kirschenkompot, Kaffee, Tee und selbstverständlich der Zucker; quantitativ bestimmbares Chlor (alle Chlorbestimmungen sind nach Volhard-Salkowski ausgeführt und auf Kochsalz berechnet) enthielten: Milch im Durchschnitt 0,1559 g NaCl in 100 ccm, Bouillon 0,812 g NaCl in 100 ccm, 1 Ei 0,14765 g NaCl (berechnet nach J. König). Der 24stündige Harn des Kranken wurde jeden Morgen um dieselbe Zeit fortgenommen und ebenfalls nach Volhard-Salkowski titriert (Ausfällen des Chlors aus der salpetersauren Lösung mit überschüssiger $^1/_{10}$ n-Silbernitratlösung und Zurücktitrieren des Überschusses an Silberlösung mit $^1/_{10}$ n-Rhodanammonium unter Beihilfe von Ferridammoniumsulfat als Indikator. Vgl. Späth, Untersuchung des Harnes. 2. Aufl. 1903.

Der Kranke hatte mit Ausnahme dreier Tage ganz im Beginn der Beobachtung täglich normal defäziert. Der Kot wurde

nicht analysiert, weil er erfahrungsgemäß nur ganz geringe und darum ohne erhebliche Beeinträchtigung des Versuchsergebnisses zu vernachlässigende Mengen an Kochsalz enthält. Über das Verhalten des Kochsalzes im Verdauungskanal sagt Magnus-Levy in von Noordens Handbuch der Pathologie des Stoffwechsels in dem Abschnitt über die Physiologie des Stoffwechsels: „Natrium und Chlor werden außer bei heftigen Durchfällen, bei denen größere Mengen NaCl mit den Fäzes ausgeschieden werden, fast vollständig resorbiert. Im normalen Kot erscheinen höchstens Dezigramme Cl und Na; es wird also nicht nur das Kochsalz der Nahrung, sondern auch die Salzsäure des Magens, das saure kohlensaure Natrium und das Kochsalz der Verdauungssäfte zum größten Teil wieder resorbiert. — Die Aufsaugungsfähigkeit für Natriumsalze ist fast unbeschränkt.“ Und weiter an späterer Stelle: „bei dem Studium derartiger (NaCl)-Bilanzen sind wir ausnahmsweise in der Lage, auf Chlorbestimmungen in den Fäzes verzichten zu können, außer bei Durchfällen erscheinen nur Spuren, höchstens Dezigramme Chlor im Stuhl.“

Geschwitzt hat der Patient nie erheblich, dagegen erbrach er am dritten, vierten, fünften und sechsten Beobachtungstage, so daß damit nicht nur Kochsalz der Nahrung, sondern auch Chlor des Magensaftes in unbestimmter Menge der Aufzeichnung verloren ging.

Unterzieht man nun das Ergebnis der Beobachtung einer Betrachtung, so stellt sich heraus, daß es anscheinend der Annahme einer NaCl-Retention während der Fieberperiode widerspricht. Dem ist aber nicht so. Allerdings bei Subtraktion der Ausgabe von der Einnahme stoße ich auf die Tatsache, daß der Patient 1,214 g NaCl mehr ausgeschieden hat als eingenommen, und zwar das insgesamt aus der Bilanz von dreizehn Fiebertagen, während er innerhalb der drei folgenden fieberfreien Tage allein 2,546 g mehr ausscheidet als einnimmt. Immerhin könnte so vielleicht schon von relativer Retention und nachheriger Mehrausscheidung gesprochen werden. Aber diese Einschränkung des Urteils scheint mir durchaus nicht notwendig zu sein. Es kann, ja es muß trotzdem hier eine absolute Retention von Chloriden angenommen werden unter Berücksichtigung eines Umstandes, der mir, nach der vorliegenden Literatur zu schließen, viel zu

wenig oder keine Beachtung gefunden zu haben scheint: das ist die während jeder fieberhaften Erkrankung von nicht zu kurzer Dauer erfolgende meist recht beträchtliche Abnahme des Körpergewichts. Leider ist es bei unserem Patienten versäumt worden, das Gewicht bei seiner Einlieferung ins Krankenhaus kurz nach Beginn seiner Erkrankung festzustellen. Nehmen wir aber beispielshalber an, der Kranke habe während seiner fast dreiwöchentlichen Fieberzeit um 2 kg Körpergewicht abgenommen, — der rapide Anstieg der Gewichtskurve von 13,2 auf 15,85 kg innerhalb zweier Wochen Rekonvaleszenz läßt diese Annahme als nicht unberechtigt erscheinen — und weiter, daß der durchschnittliche Kochsalzgehalt der Körpersubstanz der höheren Säugetiere mit nur 0,25 % in Anschlag zu bringen sei, was wohl sicher zu niedrig ist, so hätten wir bei 2 kg Körpergewichtsverlust schon 5 g frei gewordenen Kochsalzes, das bei Nichtausscheidung als retiniert angesehen werden muß. Wie gesagt, diese Zahlen sind bloß angenommene; ich habe sie nur ungefähr der Wirklichkeit anzupassen gesucht. Immerhin sind sie geeignet, ein Bild von der Wichtigkeit des Gewichtsverlustes für die Beurteilung der Chlorretention im Fieber zu geben. Genau die Größe der durch Einschmelzung von Körpersubstanz bedingten Chlorretention zu bestimmen ist vorläufig wohl überhaupt noch nicht möglich, einmal weil nur spärliche und deshalb noch nicht allgemein für Berechnungen verwertbare Analysen der einzelnen Organe des menschlichen Körpers vorliegen, und weiter, weil aus unseren Bestimmungen der Endprodukte des Stoffwechsels kein Schluß darauf gezogen werden kann, aus welchen Organen die quantitativ ermittelten organischen und anorganischen Ausscheidungsprodukte hervorgegangen sind, und besonders, in welchem Verhältnis die einzelnen Organe, Gewebe und Gewebsflüssigkeiten das Material zu den Ausscheidungsprodukten geliefert haben.

Betrachten wir jetzt die Zusammenstellung der Temperatur-, Kochsalzeinnahme- und Kochsalzausscheidungskurve, so fällt auf, daß, ausgenommen die ersten Beoachtungstage, bei denen wir es noch mit einer Nachwirkung der vorher noch nicht geregelten Kost zu tun haben, die Kurve der NaCl-Ausscheidung mit zwei Ausnahmen sich unter der der Kochsalzeinfuhr hält. Die eine Ausnahme ist die Kochsalzmehrausscheidung nach dem end-

gültigen Fieberabfall. Die andere, interessantere ist der exakte Ausdruck des Temperaturabfalls und -wiederanstiegs am zehnten und elften Krankheitstage in den Kochsalzkurven. Denn ganz entsprechend, nur um 24 Stunden verschoben, erhebt sich die Kurve der Ausscheidung des Kochsalzes über die der Einfuhr, um dann ein wenig verzögert von neuem unter die Einfuhrkurve abzu-

Staib, Bernhard, 5 Jahre alt.

Fieberperiode.

	Datum	Körpertemperatur	Harnmenge in ccm.	spezif. Gewicht des Harns	% NaCl im Harn	Gesamt-NaCl des Harns in g	Gesamt-NaCl der Nahrung in g	Bemerkungen
1.	2. V.	40,6°	335	1018	0,4002	1,341	0,935	
2.	3. V.	40,5°	520	1016	0,3364	1,749	0,780	
3.	4. V.	40,1°	1410	10065	0,1508	2,126	1,871	Erbrechen!
4.	5. V.	39,5°	1180	1010	0,1624	1,975	0,394	Erbrechen!
5.	6. V.	39,6°	340	1015	0,1392	0,473	1,066	Erbrechen!
6.	7. V.	39,4°	765	1007	0,116	0,887	1,686	Erbrechen!
7.	8. V.	39,0°	470	1012	0,174	0,818	1,385	
8.	9. V.	38,6°	700	1010	0,232	1,624	1,949	
9.	10. V.	38,1°	445	1013	0,3828	1,703	1,928	
10.	11. V.	39,0°	665	1010	0,4528	3,011	1,966	
11.	12. V.	39,5°	620	1010	0,3364	1,426	1,111	Erbrechen!
12.	13. V.	38,2°	535	1013	0,3944	2,110	2,045	
13.	14. V.	38°	320	1020	0,7018	2,246	3,159	
			Im ganzen in 13 Tagen:			**21,489**	**20,275**	

Nachperiode.

	Datum	Körpertemperatur	Harnmenge in ccm.	spezif. Gewicht des Harns	% NaCl im Harn	Gesamt-NaCl des Harns in g	Gesamt-NaCl der Nahrung in g	Bemerkungen
1.	15. V.	37,3°	712	1012	0,6612	4,708	4,607	
2.	16. V.	37,4°	700	1012	0,5916	4,141	2,838	
3.	17. V.	37,3°	1035	1010	0,638	6,699	5,557	
			Im ganzen in 3 Tagen:			**15,548**	**13,002**	

sinken. Diese Promptheit der Reaktion, mit der die Kochsalzbilanz auf Temperaturschwankungen antwortet, scheint mir sehr bemerkenswert.

Als Ergebnis der Beobachtung ist, trotz der Schwächen, die aus den bereits in der Einleitung ganz allgemein für ähnliche Untersuchungen besprochenen und hier deshalb nicht noch einmal zu wiederholenden Gründen ihr anhaften, doch unzweideutig wenigstens die Tendenz zur Chlorretention zu erkennen.

Unser Fall ist deshalb den subakuten Fällen Röhmanns an die Seite zu stellen und nähert sich dem Typhusfall von Garrat (siehe bei Schwenkenbecher l. c.) sowie dem Phthisisfall A. Mayers.

Jedenfalls wies auch die Bearbeitung dieses klinischen Falles durch die aus dem Fehlen strenger Versuchsbedingungen

Knabe B. St.



sich ergebende Lückenhaftigkeit der Resultate auf die Notwendigkeit von Tierversuchen, die ja gerade die Möglichkeit einfachster und genau zu kontrollierender Versuchsanordnung bieten, hin.

Ist es der fieberhafte Prozeß als solcher, der die Chlorretention bedingt? Diese Fragestellung setzte ein reines Fieber ohne jede entstellende Komplikation voraus. Durch Einspritzung

putrider oder in Zersetzung begriffener tierischer Substanzen haben schon Pitha und Billroth künstliches Fieber bei Tieren erzeugt. Aber das war kein reines, kein aseptisches Fieber. Unsere Aufgabe verlangte vor allem, daß jede Störung des Stoffwechsels, wie sie durch lebende, dem tierischen Körper einverleibte fiebererregende Bakterien hervorgerufen wird, sowie Abszeß- und Exsudatbildung vermieden und eine Lebensgefährdung der Versuchstiere durch zuverlässige Dosierbarkeit des einzuspritzenden Fiebermittels soweit als irgend angängig ausgeschlossen werde. Besonders auf diesen zweiten Punkt mußte ich Gewicht legen: die Tiere durften dem Fieber nicht erliegen; denn gerade die Gesundungsperiode gehörte ja zu den wichtigsten Versuchsabschnitten.

Aus weiter unten anzugebenden Gründen benutzte ich als Versuchstiere Hunde.

Zunächst bin ich in der Gewinnung eines aseptischen pyrogenen Stoffes dem Vorgehen W. Rosenthals[1]) gefolgt und habe an einer von Herrn Prof. O. Schulz aus seinem Versuchsmaterial gütigst zur Verfügung gestellten thyreoidektomierten etwa 6 kg schweren Hündin, die später nicht mehr verwendet wurde, mit einem aus Phthisikersputum durch Alkoholfällung und Glyzerinextraktion hergestellten Material Fieber zu erzeugen versucht. W. Rosenthal hatte das Extrakt allerdings nur für Kaninchen verwendet und dabei, wie auch ich, gute Erfolge erzielt. Beim Hund versagte das Mittel. Die Schwierigkeit, bei Hunden Fieber zu erzeugen, ist bekannt. Vom Tuberkulin, an das man hätte denken können, wurde deshalb von vornherein Abstand genommen, weil, wenn das Mittel überhaupt beim Hund Fieber erzeugt hätte, sicher sehr große Mengen davon nötig geworden wären bei der notwendigerweise länger auszudehnenden Versuchsdauer; die Kosten wären unverhältnismäßig groß geworden. Nach Ausscheidung dieser Mittel wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. O. Schulz, dem früher bei der künstlichen Erzeugung von aseptischem Fieber sterilisierte Pyocyaneus-Kulturen die besten Dienste geleistet hatten, mit solchen Kulturen vorgegangen, mit gutem Erfolge, wie ich gleich voraus nehmen will.

---

[1]) W. Rosenthal, Thermoelektr. Untersuchungen über die Temperaturverteilung im Fieber. Inaug.-Diss. Erlangen 1893.

Nach Lexer[1]) „bildet der Pyocyaneus im Tierkörper, ohne sich stark zu vermehren, heftige Gifte . . . Der subkutanen und intravenösen Einspritzung geringer Mengen virulenter Kulturen folgt eine schwere, in 24 Stunden oder in vielen Wochen tödliche Erkrankung (mit Nephritis und Hämorrhagien im Magendarmkanal) . . . Auch Lähmungen und Degenerationen der Organe kommen bei chronischem Verlaufe vor. Ganz ähnlich wirken in genügenden Dosen sterile Kulturen, da sie die Giftstoffe der Bakterien enthalten." Von einer Agarkultur, die mir Herr Prof. L. Heim gütigst zur Verfügung stellte, wurden Röhrchen und Kolben sterilisierter Rindfleischbouillon (500 g fett- und bindegewebsfreies Rindfleisch mit 1200 ccm Wasser kalt extrahiert, durch Kochen enteiweißt, neutralisiert, filtriert, dann nach Zufügen von 10 g Pepton und 5 g Kochsalz im strömenden Dampf sterilisiert) geimpft und acht Tage im Brutschrank belassen. Immer schon nach 24 Stunden war deutlich schöne grüne Fluoreszenz zu bemerken, die sich von Tag zu Tag bis zu einer gewissen Grenze intensiver gestaltete. Die Kolben, deren Inhalt zur Einspritzung verwendet werden sollte, wurden nun zu wiederholten Malen zwei bis drei Stunden bei 60° im Wasserbad gehalten und Abimpfungen von diesen Kolben dann immer steril befunden. Die Bouillon zeigte sich jetzt in eine schleimig zähe, kaum fadenziehende, tief blaugrüne Masse verwandelt; diese wurde vor Licht geschützt und kühl aufbewahrt und zur Injektion verwendet.

Die Wirkung des Mittels auf die Versuchstiere war eine prompte. Nach drei Stunden meist war die Temperatur, wenn vorher normal, — sie hält sich nach meiner Erfahrung beim normalen Hund zwischen 37,8° und 38,6°, selten höher, bis höchstens 39° — um $1^1/_2$ bis 2 Grad hinaufgeschnellt; auf den schon fiebernden Hund war die pyrogene Wirkung unseres Fieberstoffes — Pyocyanin soll er im folgenden der Kürze halber, vielleicht nicht ganz korrekt, genannt werden — zwar keine so große, aber immerhin eine deutliche und erhebliche. Eine, wenn auch geringe, so doch deutliche Angewöhnung an das Mittel machte sich im Laufe der Versuche bemerkbar, derart, daß auf gleiche Mengen desselben Präparats die Fiebersteige-

---

[1]) Lexer, Allgemeine Chirurgie I, 156. 1. Aufl. 1904.

rungen geringer wurden, so daß zur Erzielung gleich hoher Temperatur größere Injektionsdosen des Pyocyanins nötig wurden. An Nebenwirkungen wurde jedesmal zwei bis drei Tage nach Einsetzen der Fiebertemperatur bei beiden Versuchshunden allgemeine Mattigkeit, verminderte Freßlust, die bei dem einen Hund sogar zur Änderung der Nahrung zwang, Schwäche und Zittern am ganzen Körper, eine hochgradige Parese und merkliche Abmagerung der Hinterextremitäten bemerkt, Zeichen, die ganz ähnlich auch bei Inanitionshunden, z. B. von C. v. Voit, beobachtet wurden. Die Tiere, die sich vorher sofort beim Abnehmen des Käfigdeckels mit Leichtigkeit auf den Hinterbeinen aufrichteten und über den Käfigrand mit den Vorderpfoten emporhoben, waren nunmehr kaum zum Aufstehen zu bewegen, zeitweise bedurfte es sogar, um sie bei der Fütterung auf die Beine zu bringen, der Nachhilfe.

Die geringen Mengen von Eiweiß im Harn, wie sie durch Essigsäure-Ferrocyankalium und durch die Kochprobe sehr oft im normalen Hundeharn angezeigt werden, vermehrten sich um ein geringes bei unserm Hund II, während bei Hund I sich ganz akut, wie weiter unten näher zu schildern sein wird, die Zeichen einer hämorrhagischen Nephritis einstellten.

Zu berücksichtigen ist bei alledem, daß bei beiden Hunden zur Aufrechterhaltung des Fiebers die Injektionen oft wiederholt werden mußten (Hund I 5 Injektionen in 5 Tagen mit im ganzen 29 ccm und Hund II innerhalb 10 Tagen 7 Injektionen mit insgesamt 44 ccm sterilisierter Pyocyaneus-Bouillon). Jetzt, zur Zeit der Niederschrift dieser Zeilen, befinden sich beide Tiere vollkommen wohl und bewegen sich ganz normal. Doch hat es bei Hund II immerhin mehrere Wochen gedauert, bis sich die Unsicherheit auf den Hinterbeinen völlig verlor.

An der Injektionsstelle selbst blieben, abgesehen von länger dauernder Schmerzempfindlichkeit, beträchtlichere Reizerscheinungen bis auf eine Ausnahme ganz aus. Die injizierte Menge war, soweit fühlbar, immer nach wenigen Stunden restlos resorbiert. Nur ein einzigesmal blieb bei Hund I an der Injektionsstelle — es wurde in der Regel an den Flanken nach dem Bauche zu, wo die Haut locker und leicht verschieblich ist, eingespritzt — eine schmerzhafte, undeutlich fluktuierende Beule 24 Stunden lang bestehen; nach weiteren 24 Stunden war sie verschwunden.

Notwendig waren Versuchstiere, deren Stoffwechsel sich in nicht zu kleinen Verhältnissen bewegte, und deren Ernährung dabei unter möglichst einfachen und gleichmäßigen Bedingungen gehalten werden konnte. Diese Anforderungen erfüllten die Hunde, wie ich sie zur Verfügung hatte (ca. 9 kg schwer) ausgezeichnet. Bei der Wahl des Hundes als Versuchstier ergab sich noch ein weiterer Vorteil. Da die Hunde auch bei fieberhafter Körpertemperatur nur Dunstschweiß abgeben, so fiel damit eine beim Menschen die Versuchsbedingungen komplizierende, nicht unerhebliche Kochsalzausfuhrquelle weg, was die Versuchsanordnung sehr erleichterte. Die Tiere konnten bequem in den hier im physiologischen Institut für solche Zwecke gebräuchlichen runden Zinkblechkäfigen gehalten und, nachdem sie sich innerhalb weniger Tage an den Aufenthalt im engen Raum gewöhnt hatten, zu regelmäßiger Aufnahme der Nahrung und ziemlich regelmäßiger Entleerung von Harn und Kot abgerichtet werden. Die Fütterung erfolgte in der fieberfreien Zeit stets abends zwischen 5 und 6 Uhr. Während der Fieberperiode zwang die verminderte Freßlust, die Futterration in zwei gleiche Teile geteilt mittags und abends zu verabreichen. Die Temperaturmessungen erfolgten regelmäßig morgens gegen 9 Uhr und abends ungefähr eine Stunde nach der Fütterung; während der Fieberperioden wurde, soweit es an den einzelnen Tagen erforderlich schien, die Temperatur auch tagsüber öfter kontrolliert. Die Harn- und Kotentnahme geschah stets morgens möglichst um dieselbe Stunde.

Die Nahrung der Versuchshunde bestand ausschließlich aus gewogenen bezw. gemessenen Mengen von Spratts Hundekuchen und immer aus derselben Quelle bezogener Kuhmilch. Da Hund II in der Fieberperiode die Aufnahme des Hundekuchens verweigerte, habe ich ihm während dieser Zeit gewogene Mengen gekochter Kartoffeln, mit Milch zu einem Brei verrührt, gegeben, um dadurch den reinen allzu diarrhoischen Milchkot konsistenter zu gestalten. Trotzdem war der Kot noch weichbreiig und hellgelb, und es geschah zu wiederholten Malen, aber nur während der Fieberperiode, daß der Hund sofort nach der Entleerung sich herumdrehte und den frischgesetzten Kot säuberlichst wieder auffraß, trotzdem er meist nur mit Mühe dazu bewogen werden konnte, seine Tagesration restlos aufzuzehren.

Die Bestimmung des Kochsalzes im Hundekuchen, die als höchsten Wert 0,1755 % NaCl ergab, wurde folgendermaßen ausgeführt. Es wurde von vielen in kleine Stücke zerschlagenen Kuchen eine gewisse beträchtliche Menge, in der Rinde und Inneres in annähernd richtigem Verhältnis vorhanden waren, wiederholt durch eine kleine Schrotmühle durchgetrieben, dann fein gesiebt und die gröberen Reste im Mörser pulverisiert, so daß nun für die Analyse ein genügend gemischtes feines Pulver vorlag, von dem die einzelnen Proben entnommen werden konten. 10 g davon, bis auf Milligramme genau in der Platinschale abgewogen, wurden nun langsam bei höchstens dunkler Rotglut verascht; die noch grau aussehende Asche in destilliertem Wasser aufgenommen, die noch Kohle enthaltende Lösung durch ein aschearmes Filter filtriert, das Filter mit Rückstand wiederholt gewaschen, dann bei 105° getrocknet und am Platindraht über der Platinschale verbrannt, darauf die nun verbleibende Asche bei mäßiger Rotglut bis zur Erreichung gleichmäßig heller Färbung erhitzt. Nach Abkühlung wurde das Filtrat unter Nachspülen in die Platinschale zurückgebracht und auf dem Wasserbade stark eingeengt. Die nach dem Eindampfen verbleibende geringe Flüssigkeitsmenge wurde in der Platinschale mit ca. 30 %iger Salpetersäure angesäuert, wobei Karbonate und Phosphate sich lösten, dann in einen Meßkolben übergeführt, auf 50 oder 100 ccm aufgefüllt und endlich diese Lösung zur schon oben kurz skizzierten Kochsalztitrierung nach Volhard-Salkowski benützt[1]).

Die Milch, aus ganz anderer Bezugsquelle stammend als die der Kinderklinik, ergab im Mittel aus wiederholten gut übereinstimmenden Analysen 0,233 % NaCl. Auch hier wurde das Kochsalz in der Asche bestimmt. Eine mit der Pipette genau abgemessene Menge (25 ccm) derselben frischen und frisch abgekochten Milch, wie sie die Hunde zur Nahrung erhielten, wurde in die Platinschale gegeben, auf dem Wasserbad zur

[1]) Die wesentlichen in Anwendung kommenden Lösungen: $^1/_{10}$ n-Silbernitrat und $^1/_{10}$ n-Rhodanammoniumlösung, von denen noch ein älterer Vorrat vorhanden war, standen anfangs wie 10 ccm : 9,9 ccm aufeinander ein, später, aus Normallösungen von Merck (Darmstadt) frisch bereitet, differierten sie bei 10 ccm höchstens um 0,05 ccm von einander.

Trockne verdampft und die weitere Veraschung und Kochsalzbestimmung dann wie oben beim Hundekuchen vorgenommen.

Bei der Kochsalzarmut dieser beiden Nahrungsmittel erschien es zweckmäßig, die Nahrung künstlich etwas kochsalzreicher zu gestalten, um den Chloridstoffwechsel nicht auf zu kleine Maße sinken zu lassen. So wurden der jedesmaligen Tagesration 50 ccm einer ca. 3 % Kochsalzlösung (der genauere Gehalt an Kochsalz wurde bis auf Milligramme durch Titration bestimmt) hinzugefügt.

Das quantitativ nicht in Betracht kommende Mengen von Kochsalz enthaltende Wasser der städtischen Wasserleitung wurde in abgemessener Menge der Nahrung zugesetzt und das nun aus Hundekuchen, Milch, Kochsalzlösung und Wasser bestehende Gemenge vor dem Verabreichen kurz aufgekocht und abgekühlt den Tieren verfüttert.

Begonnen wurde der erste Versuch, nachdem das Tier, ein männlicher kurzhaariger deutscher Schäferhund, unter meinen Augen Harn[1]) und Kot, allem Ermessen nach vollständig, entleert hatte; schon einige Tage vorher war er im Käfig bei der ihm zugedachten Kost gehalten worden. Die Nahrung bestand in den ersten fünf Versuchstagen aus je 100 g Spratts Hundekuchen, 100 ccm Milch und 300 ccm Wasser. Vom sechsten Versuchstage ab wurden dieser täglichen Nahrung aus schon weiter oben dargelegtem Grunde 50 ccm einer ca. 3 %igen Kochsalzlösung hinzugefügt (hergestellt durch Auflösen von 30 g Kochsalz in 1 l destillierten Wassers; der durch Titration bis auf Milligramme bestimmte genaue und beim wiederholten Anfertigen der Lösung jedesmal in Berechnung gezogene NaCl-Wert schwankte um 2,9 % herum). Vom siebenten Versuchstage ab erhielt der Hund, da die stetige Gewichtsabnahme die Nahrung als unzureichend anzeigte, täglich 20 g Hundekuchen mehr. Der hierauf folgenden kurzen Zeit der Gewichtszunahme (6., 7., 8. Juli) schloß sich dann wiederum eine weitere Zeit des Gewichtsverlustes an, den ich aber, um die Gleichmäßigkeit der Ernährung nicht mehr zu stören, nicht noch durch neuerliche Zulage auszugleichen versuchte.

---

[1]) Die Katheterisierung war wiederholt versucht worden, hatte sich aber wegen vorliegender Urethralschleimhautfalten nicht ausführen lassen.

Am zehnten Versuchstag (8. Juli) wurde es unabsichtlich unterlassen, der Nahrung die bestimmte Menge Kochsalzlösung zuzusetzen. Mit größter Genauigkeit registriert die Kochsalzausscheidung dieses Tages die Versäumnis mit einem quantitativ bis auf die Zentigramme entsprechenden Rückgang des Harn-NaCl, eine für die Promptheit des normalen Kochsalzwechsels beim Hunde sehr wichtige Tatsache. Die zwölftägige Vorperiode schließt ab mit einer Kochsalzeinnahme von 13,813 g und einer Kochsalzausgabe von 14,598 g, also einer Mehrausscheidung von 0,785 g. Berücksichtigen wir dabei den Gewichtsverlust von 520 g, so finden wir diese Mehrausscheidung im Sinne der schon oben bei der klinischen Untersuchung dargelegten Auffassung durch das bei der Gewebseinschmelzung frei gewordene Kochsalz (1,30 g) reichlichst gedeckt.

Am dreizehnten Versuchstag erhielt der Hund 10 ccm Pyocyanin eingespritzt, an den drei folgenden Tagen je 5 ccm, am siebzehnten Versuchstag 4 ccm des Fiebermittels. Gleich nach der ersten Injektion stieg die Temperatur von 38,3° früh 7^{40} auf 39,6° um 11^{15} vormittags. Auch noch am folgenden Morgen hielt sie sich auf 39,9°. Trotzdem wurde wieder injiziert, ohne daß dadurch das Fieber höher hinaufgetrieben worden wäre. Dagegen erzielte die dritte Einspritzung am folgenden Tage eine Fiebertemperatur von 40,4°. Die weiteren Injektionen hielten die Temperatur innerhalb der oben angegebenen Grenzen. Der Harn war während dieser Zeit im Durchschnitt konzentrierter als in der Vorperiode, wie aus der Angabe des spezifischen Gewichtes zu ersehen: Fieberharn, trotzdem die Harnmenge nicht wesentlich vermindert war. Die Kochsalzwerte des Harnes bleiben deutlich hinter den Zahlen der NaCl-Einfuhr zurück, im Durchschnitt auch die der beiden letzten Tage, bei denen infolge unregelmäßiger Harnentleerung die auf den einzelnen Tag entfallenden Harnmengen erheblich voneinander abweichen.

Seine Nahrung nahm der Hund, der alle oben schon geschilderten Folgen des Pyocyaninfiebers ausgeprägt zeigte, täglich auf zwei Portionen verteilt, anstandslos ohne Rest.

Der Kot war während der Fieberperiode, ebenso wie während der Vorperiode, stets geformt und von normaler Konsistenz.

In der Nacht vom sechsten zum siebenten Versuchstag nun trat anscheinend plötzlich eine Erkrankung auf, die die weitere

Fortsetzung der Pyocyanininjektionen zu unterlassen gebot, wenn nicht das Leben des Versuchstieres gefährdet werden sollte. Von 39,0° am vorhergehenden Abend fiel die Körpertemperatur über Nacht auf 38,6°. Begleitet war dieser Temperaturabfall von der Entleerung einer unverhältnismäßig großen Harnmenge. Die genauere chemische und mikroskopische Untersuchung des Harns ergab den Eintritt einer hämorrhagischen Nephritis: reichlichster Gehalt an roten Blutkörperchen und Eiweiß, wohingegen während der Fieberperiode die schon normalerweise vorhandene Eiweißreaktion nur um weniges stärker geworden war. Gleichzeitig erfolgte damit eine die NaCl-Einfuhr um ein beträchtliches übersteigende Kochsalzausscheidung (siehe Tabelle und Kurve). Die hämorrhagische Nephritis klang in den folgenden Tagen allmählich ab, um am achten Tage nach Beginn vollständig aufzuhören.

Wie schon für die einzelnen Tageszahlen der NaCl-Ausfuhr im Harn erwähnt, bleibt selbstverständlich auch deren Gesamtsumme für die sechs Fiebertage hinter der Gesamteinfuhr an Kochsalz zurück. Eingeführt wurden (die mit dem Pyocyanin eingeführte NaCl-Menge blieb, weil ganz unerheblich, unberücksichtigt; sie würde alles in allem noch nicht über 0,2 g ausmachen)

im Futter	11,350 g NaCl
Ausgeführt wurden im Harn .	9,174 g NaCl
Bleiben also retiniert . . .	2,176 g NaCl.

Wiederum aber muß noch berücksichtigt werden, daß das Tier während der Fieberperiode weiter an Gewicht verlor, und zwar um 180 g. Die wahre Kochsalzaufspeicherung würde durch die analytisch gefundene Retention von 2,176 g NaCl nur dann unmittelbar ausgedrückt werden, wenn das Körpergewicht während der Fieberperiode konstant geblieben wäre. Denn Körpergewichtserhöhung, wenn durch Anbildung von Körpersubstanz bedingt, führt an sich schon zu einer Zurückhaltung von Kochsalz im Körper, und umgekehrt Körpergewichtsverminderung, wenn durch Einschmelzung von Körpersubstanz bedingt, führt an sich schon zu einer Mehrausscheidung von Kochsalz. Tritt bei Einschmelzung von Körpersubstanz die zu erwartende Mehrausscheidung von Kochsalz nicht ein, so bedeutet das nichts anderes, als daß

die dem Gewichtsverlust entsprechende Kochsalzmenge gegen die Norm retiniert worden ist. Im vorliegenden Fall ist diese dem Gewichtsverlust von 180 g entsprechende, sozusagen frei gewordene Kochsalzmenge auf $1{,}80 \times 0{,}25 = 0{,}45$ g zu veranschlagen. Diese 0,45 g NaCl wurden außer den analytisch nachgewiesenen 2,176 g retiniert, so daß also die Gesamtretention an Kochsalz $2{,}176 + 0{,}45 = 2{,}626$ g betragen würde. Mit diesem Ergebnis werden wir weiter unten noch zu rechnen haben.

Die Nachperiode, in die der Versuchstag, der den kritischen Temperaturabfall enthält, miteingerechnet ist, erstreckt sich über neun Tage; ich habe sie so lange ausgedehnt, um einigermaßen eine Gleichgewichtseinstellung zwischen NaCl-Ausfuhr und -Einfuhr zu erreichen. Ganz konnte diese Einstellung aus äußeren Gründen nicht abgewartet werden. Der Hund erholte sich während dieser Zeit zusehends, wenn er auch zu dem Zeitpunkt, an dem der Versuch abgebrochen wurde, die normale Gebrauchsfähigkeit seiner Beine noch nicht vollkommen wiedererlangt hatte.

Die Futterration war nur insofern etwas vermehrt, als der Hund seiner Nephritis wegen 100 ccm Wasser im Tag mehr bekam. Daß diese Vermehrung der Flüssigkeitszufuhr ceteris paribus keinen wesentlichen Einfluß auf die NaCl-Ausscheidung haben konnte, beweist der dritte Versuch, bei dem in der Fieberperiode trotz viel größerer Steigerung der Flüssigkeitszufuhr eine Kochsalzzurückhaltung zustande kam.

Das spezifische Gewicht des Harns schwankt wieder innerhalb der normalen Breite.

Die Werte für die Kochsalzausfuhr zeigen sich nun besonders in den ersten sechs Tagen der Nachperiode erheblich größer als die der Einfuhr. Unter allmählicher Steigerung wird die Ausfuhr am vierten Tag mit 3,446 g am größten, um dann wieder allmählich abzusinken.

Insgesamt eingeführt in den neun Tagen der Nachperiode wurden	17,024 g NaCl
Insgesamt ausgeführt wurden im Harn	21,946 g NaCl
Also wurden mehr ausgeschieden i. d. Nachperiode	4,922 g NaCl.

Hatten wir oben eine Retention von im ganzen 2,626 g NaCl, so braucht die Mehrausscheidung von 4,922 g NaCl, also einer um 2,296 g zu großen Menge wiederum deshalb nicht zu be-

fremden, weil das Versuchstier in den neun Tagen der Nachperiode wiederum um 720 g an Gewicht verlor, ein Gewichtsverlust, der ja unserer Berechnung nach einer mehr auszuscheidenden Kochsalzmenge von $7,20 \times 0,25 = 1,8$ g entsprechen würde.

Hund I.

Vorperiode.

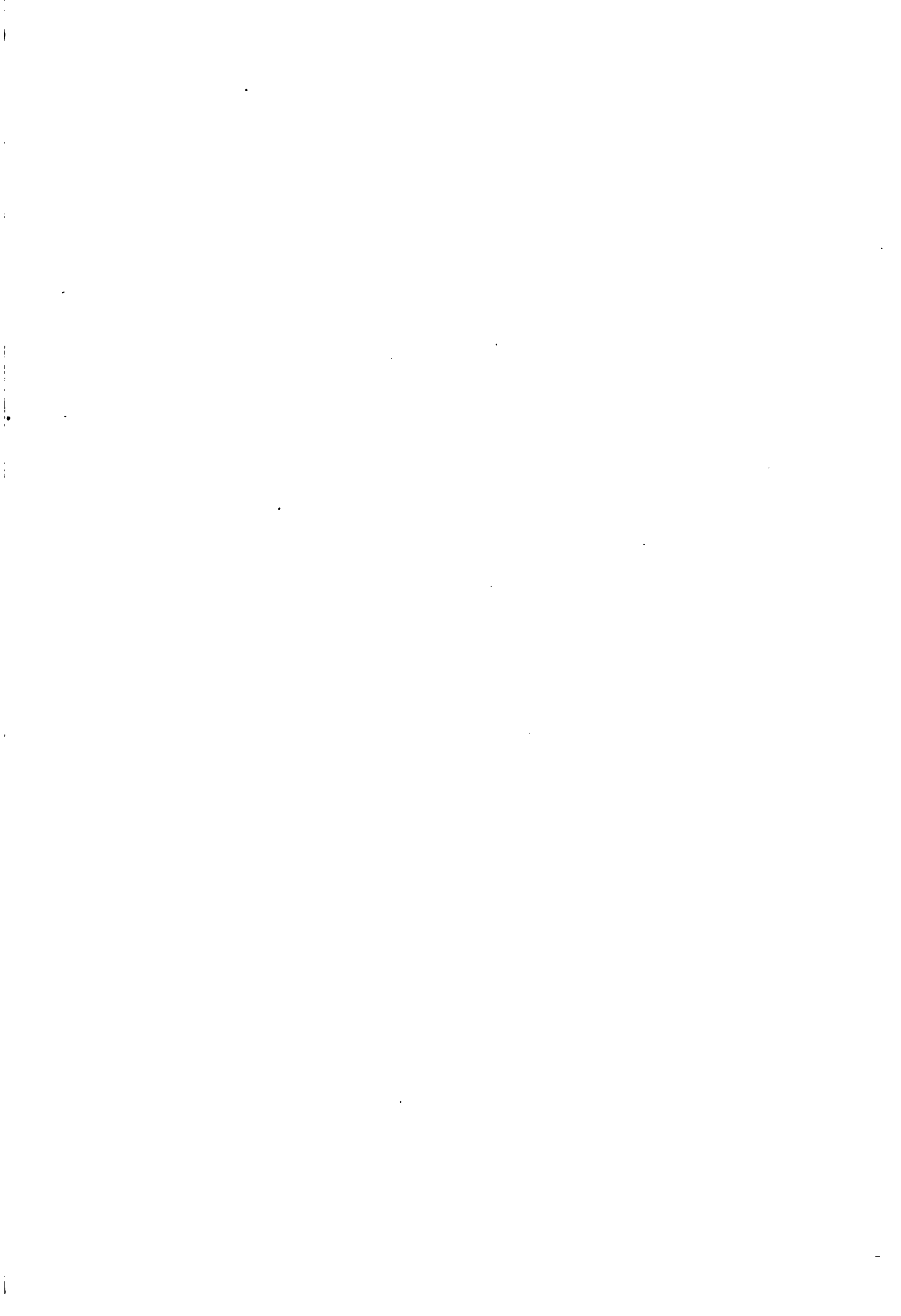
	Datum	Körpergewicht	Körper-temperatur	Harnmenge in ccm	spezif. Gewicht des Harns	°/₀ NaCl im Harn	Gesamt-NaCl des Harns in g	Gesamt-NaCl der Nahrung in g	Bemerkungen.
1.	29. VI.	9220	38,6°	390	1015	0,1856	0,724	0,4105	
2.	30. VI.	9320	38,5°		1020			0,4105	
3.	1. VII.	9050	38,45°	385	1015	0,117	0,450	0,4105	
4.	2. VII.	9070	38,6°	635	1016	0,1989	1,273	0,4105	
5.	3. VII.	9010	38,5°					0,4105	
6.	4. VII.	8935	38,4°	440	1013	0,3686	1,622	1,8585	Vom 4. VII. ab wurden der
7.	5. VII.	8800	38,6°	620	1018	0,6201	3,845	1,8916	Nahrung 50 ccm einer
8.	6. VII.	8870	38,35°					1,8916	ca. 3°/₀ NaCl-Lösung
9.	7. VII.	8890	38,65°	340	1018	0,6552	2,228	1,8916	hinzugefügt.
10.	8. VII.	8830	38,35°	186	1020	0,3218	0,598	0,4436	! Am 8. VII. blieben die
11.	9. VII.	8750	38,8°	470	1012	0,3627	1,705	1,8916	50 ccm NaCl-Lösung
12.	10. VII.	8700	38,5°	320	1020	0,6728	2,153	1,8916	aus der Nahrung weg.
			Im ganzen in 12 Tagen:				14,598	13,8126	

Fieberperiode.

	Datum	Körpergewicht	Körper-temperatur	Harnmenge in ccm	spezif. Gewicht des Harns	°/₀ NaCl im Harn	Gesamt-NaCl des Harns in g	Gesamt-NaCl der Nahrung in g	Bemerkungen.
1.	11. VII.	8850	39,6°	220	1025	0,544	1,197	1,8916	10 ccm Pyocyanin.
2.	12. VII.	8663	39,9°	345	1025	0,5207	1,796	1,8916	5 „ „
3.	13. VII.	8700	40,4°	335	1018	0,4797	1,607	1,8916	5 „ „
4.	14. VII.	8730	40,2°	365	1019	0,3861	1,409	1,8916	5 „ „
5.	15. VII.	8670	39,65°	192	1020	0,4446	0,854	1,8916	4 „ „
6.	16. VII.	8520	40,1°	395	1021	0,585	2,311	1,8916	
			Im ganzen in 6 Tagen:				9,174	11,3496	Im ganz. 29 ccm Pyocyanin.

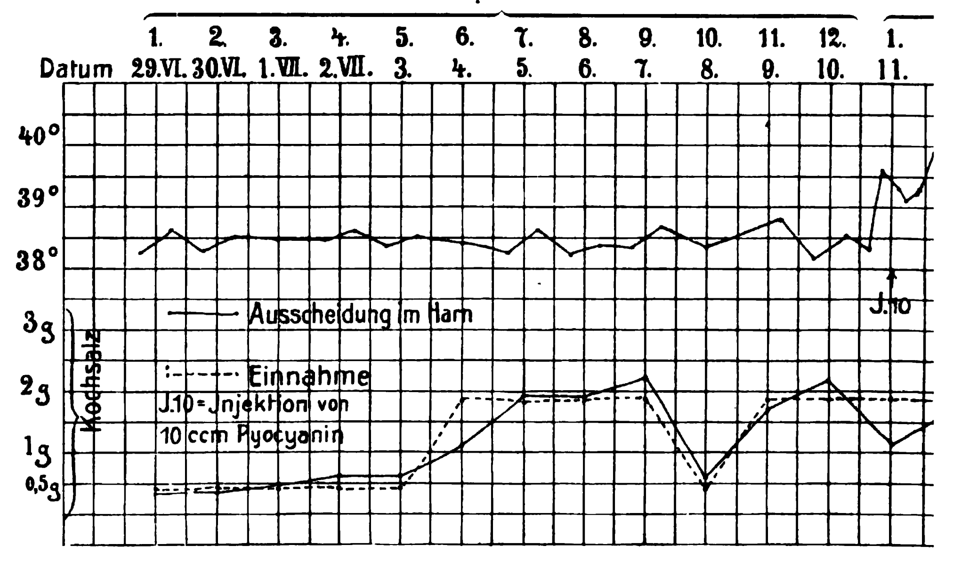
Nachperiode.

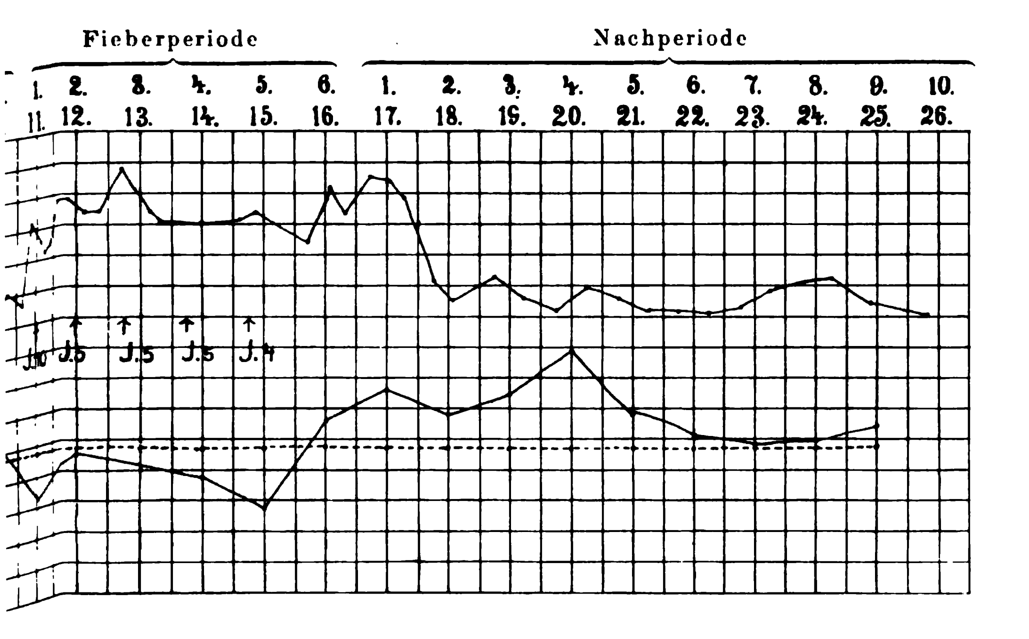
	Datum	Körpergewicht	Körper-temperatur	Harnmenge in ccm	spezif. Gewicht des Harns	°/₀ NaCl im Harn	Gesamt-NaCl des Harns in g	Gesamt-NaCl der Nahrung in g	Bemerkungen.
1.	17. VII.	8350	40,25°	515	1015	0,5372	2,767	1,8916	Kritischer Temperaturabfall von 40,2° auf 38,6°.
2.	18. VII.	8050	38,6°	462	1016	0,522	2,412	1,8916	Hämorrhag. Nephritis.
3.	19. VII.	8250	38,65°	358	1018	0,7605	2,723	1,8916	
4.	20. VII.	8120	38,1°	547	1014	0,6318	3,446	1,8916	
5.	21. VII.	7950	38,45°	290	—	0,8307	2,409	1,8916	
6.	22. VII.	8040	38,05°	315	1022	0,6552	2,063	1,8916	
7.	23. VII.	7950	38,4°	427	1014	0,4505	1,923	1,8916	Hämorrhagische Nephritis
8.	24. VII.	7820	38,6°	405	1019	0,4914	1,990	1,8916	ausgeheilt.
9.	25. VII.	7800	38,2°	390	1018	0,5675	2,213	1,8916	
			Im ganzen in 9 Tagen:				21,946	17,0244	



Hund I.


Vorperiode


1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 1.
Datum 29.VI. 30.VI. 1.VII. 2.VII. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11.
40°
39°
38°
3g
2g
1g
0,5g
Kochsalz
Ausscheidung im Harn
Einnahme
J.10 = Injektion von
10 ccm Pyocyanin
J.10



Fieberperiode
Nachperiode
1. 2. 3. 4. 5. 6. 1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10.
11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26.
J.10 J.5 J.5 J.5 J.4



Überblicken wir noch einmal unsern Versuch! Ein Hund, durch länger dauernde gleichmäßige Ernährung in Kochsalzgleichgewicht gebracht, mit dauernd normaler Verdauung, wird unter vollkommen gleichen Bedingungen und, ohne daß irgend welche Störungen der Darmtätigkeit, der Kotbildung und -entleerung eintreten, sechs Tage lang unter aseptischem Fieber gehalten und weitere neun Tage nach kritischem Abfall des Fiebers unter vollkommen gleichen Verhältnissen (bis auf ein geringes Mehr an Wasserzufuhr) beobachtet. Während der ganzen Zeit, d. h. 27 Tage lang, wird sein Kochsalzwechsel quantitativ analytisch verfolgt. Dabei ergibt sich mit Sicherheit und unzweideutig: Vom Eintritt des aseptischen Fiebers an und während der Dauer des Fiebers hielt der Hund Kochsalz in seinem Körper zurück, und zwar im ganzen 2,6 g. Diese aufgespeicherte Salzmenge wurde in der fieberfreien Nachperiode allmählich und nahezu vollständig in neun Tagen wieder ausgeschieden.

Bemerkenswert für die Mechanik des Kochsalzwechsels ist hierbei der allmähliche Gang der Ausscheidung des retinierten Salzes im Gegensatz zu der Schnelligkeit, mit der, wie oben hervorgehoben, der Hund auf eine Verminderung der Kochsalzzufuhr am zehnten Tage der Vorperiode antwortete.

Der zweite Versuch am Hund gestaltete sich etwas umfangreicher, weil bei ihm auch der Stickstoffwechsel berücksichtigt wurde. Die Versuchsbedingungen waren im allgemeinen die gleichen wie im ersten Tierversuch. Der größeren Genauigkeit wegen, besonders hinsichtlich des Stickstoffumsatzes, wurde hier für die Fieber- und die Nachperiode auch der Kot analysiert.

Alle Stickstoffbestimmungen wurden nach Kjeldahl ausgeführt. Dabei geschah die Zerstörung der organischen Substanz mit P_2O_5-haltiger konzentrierter Schwefelsäure stets in großen langhalsigen Jenenser Kolben von $^3/_4$ l Rauminhalt unter Zuhilfenahme von Kupfersulfat als oxydationsbeschleunigendem Mittel und die Übertreibung von Ammoniak nicht durch Destillation über offenem Feuer, sondern im strömenden Dampf. Zur Oxydation waren für die verschiedenen Substanzen ganz verschiedene Mengen von Phosphorschwefelsäure nötig: 25 ccm Harn erforderten höchstens 20 ccm der Säure, 25 ccm Milch 35—40 ccm davon, mindestens ebensoviel 10 g Hundekuchen und 10 g trocknen

Kotpulvers. Die Menge der Schwefelsäure richtet sich eben nicht so sehr nach dem Gehalt der Substanz an Proteinstoffen als an Fett und Kohlenhydraten.

Vom Sprattschen Hundekuchen wurden Proben des gleichen Materials der Analyse unterzogen, das schon, wie oben beschrieben, zur NaCl-Analyse gedient hatte. Es ergab sich aus sechs Analysen ein Mittelwert von 2,268 % N.

Die Milch, die dem Hunde gekocht und schon teilweise entrahmt zum Futter gegeben wurde, zeigte einen verhältnismäßig niedrigen N-Wert: 0,3024 % N.

Des Stickstoffgehaltes der Kartoffeln, die in der Fieberperiode aus schon erwähntem Grunde gegeben wurden, wird weiter unten gedacht werden.

Die oben angeführten Kochsalzwerte der Nahrungsmittel haben auch für die Berechnungen dieses Versuches Geltung, da die genannten Mittelwerte auch aus den während der Zeit des zweiten Hundeversuches ausgeführten Analysen von Stichproben gezogen wurden. Betrachten wir nun die einzelnen Versuchsabschnitte gesondert!

Begonnen wurde der Versuch nach gelungener Katheterisation, und nachdem das Tier schon vier Tage lang vorher unter dem ihm zugedachten Regime gehalten worden war. Die Nahrungsmenge wählte ich bei dem ungefähr dem ersten gleichschweren Hund, einem kleinen braunen, kurzhaarigen Hühnerhund von etwa einem Jahr, etwas größer, um einer physiologischen Unterernährung von vornherein vorzubeugen, was auch gelang. Das Tier erhielt 150 g Spratts Hundekuchen, 100 ccm Milch, 400 ccm Wasser und 50 ccm der schon oben erwähnten, ca. 3 %igen Kochsalzlösung. Die Verdauung war bei dieser Ernährung vollkommen ungestört, die Entleerung und Beschaffenheit des Kotes normal. Der Hund war während der sieben Tage dauernden Vorperiode äußerst lebhaft, so daß das Wägen oft Schwierigkeiten machte. Sein Gewicht war am Ende der Vorperiode das gleiche wie am Anfang. Die Temperatur hielt sich innerhalb der normalen Grenzen. Höchst auffällig war es deshalb, als sich am Ende der Vorperiode herausstellte, daß die Kochsalzausfuhr die Einfuhr um 1,53 g überstieg. Bei der, wie sich an einem Tage des ersten Hundeversuchs erwies, so großen Promptheit des Kochsalzwechsels mußte diese Mehrausscheidung auffallen. Einen

Fehler oder Irrtum habe ich nicht ausfindig machen können; auch nach sorgfältiger Nachprüfung aller analytischen Zahlen blieb das Resultat ohne erklärenden Grund bestehen. Längere Versuchsreihen über den normalen NaCl-Wechsel beim Hund müßten es ausweisen, ob eine solche spontane Unregelmäßigkeit im NaCl-Wechsel ein häufigeres Vorkommen ist. Jedenfalls wird in unserem Fall das Versuchsergebnis von der beobachteten Mehrausscheidung nicht berührt. Das Minus der Stickstoffausscheidung von im ganzen 0,847 g N während der siebentägigen Periode ist ohne weiteres erklärt und gedeckt durch den N-Verlust im Kot, so daß demgemäß der Versuchshund als im Stickstoffgleichgewicht befindlich angesehen werden konnte.

Am achten Versuchstag (2. VIII.) früh zur gewöhnlichen Stunde der Harnentnahme wurde der Hund katheterisiert und erhielt darauf eine Injektion von 11 ccm Pyocyanin. Von 38,6° unmittelbar nach der künstlichen Blasenentleerung stieg die Körperwärme in drei Stunden auf 38,9° und blieb so bis Abend. Eine halbe Stunde vor der Katheterisation war die Temperatur 39° gewesen; solche Steigerungen kamen ohne sichtbaren Anlaß öfter vor, hielten sich aber dann nur ganz kurze Zeit. Eine unmittelbar am folgenden Tag gegebene Spritze von 5 ccm trieb die Temperatur noch weiter, bis 40,35° in die Höhe (siehe Kurve). In dieser Höhe hielt sie sich bis zum 7. VIII., dem sechsten Fiebertag, wo ihr Sinken auf 38,95° eine neue Einspritzung nötig machte. Nunmehr wurden täglich bis zum 11. VIII., dem zehnten Fiebertag, einschließlich wechselnde Mengen von 5—8 ccm eingespritzt und damit eine Reihe von vierzehn Fiebertagen mit der höchsten Temperatur von 40,5° am 10. VIII., dem neunten Fiebertag, erzielt. Die Temperatur hielt sich dann noch länger über 39°, um schließlich, lytisch abklingend, in die normalen Breiten abzusinken. Im ganzen wurden auf siebenmal verteilt 44 ccm Pyocyanin injiziert.

Der Eiweißgehalt des Harnes, in der Vorperiode schon ganz geringfügig, steigerte sich während des Fiebers nur um ein unbedeutendes. Alle übrigen Nebenwirkungen des Fiebermittels waren die gleichen wie bei Hund I.

Am zweiten Fiebertage verweigerte der Hund vollkommen die Aufnahme des Hundekuchens. Er nahm von der ersten Hälfte der in zwei gleichen Teilen verabreichten Nahrung lediglich

die Flüssigkeit zu sich und ließ die Hundekuchenbrocken unberührt. Die in diese Brocken eingedrungene Flüssigkeit ging der Berechnung verloren; der geringe Verlust wurde unberücksichtigt gelassen. So mußte ich ihm durch Milch, die er gewöhnlich gern nahm, zu ersetzen suchen, was ihm im Hundekuchen entging. Jedoch waren hier durch das unverhältnismäßige Anwachsen der Flüssigkeitsmenge und die bekannten Wirkungen der ausschließlichen Milchkost sowie durch die auch gegenüber der Milch geminderte Freßlust des Hundes Schranken gesetzt; an ein Erreichen der früheren Stickstoffmenge in der Nahrung war nicht zu denken. 700 ccm Milch konnten gerade noch, ohne daß der Hund einen Rest ließ, verabreicht werden. Alsbald nach dem Übergang zur ausschließlichen Milchernährung lieferte der Hund den bekannten dünnbreiigen Milchkot, bei dem eine Verunreinigung des Harns sich nicht hintanhalten ließ. Um die Konsistenz des Kotes etwas fester zu gestalten, setzte ich der Milch täglich ca. 250 g mit der Schale gekochter, dann geschälter und mit etwas Milch zu einem Brei verriebener Kartoffeln zu. Diese Futterform hatte in der Tat den gewünschten Erfolg, d. h. der Kot wurde hinreichend konsistent. Von der täglichen bis auf wenige Gramm sich gleich bleibenden Kartoffelmenge habe ich den Kochsalzgehalt nicht in Rechnung gesetzt, da nach J. König (Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel) die Kartoffeln durchschnittlich nur 0,05265 % NaCl enthalten; dagegen habe ich den etwas erheblicheren Stickstoffwert: 0,3114 % N mitberechnet. Einigemale während der Zeit, in der immer noch weichbreiiger Kartoffel-Milchkot produziert wurde, geschah es, daß der Hund sich unmittelbar nach der Entleerung herumdrehte und den ganzen frischgesetzten Kot reinlichst wieder auffraß. Den Versuch störte das natürlich nicht.

Einige Tage nach der letzten Pyocyanin-Injektion, nachdem das Tier wieder etwas munterer und freßlustiger sich gezeigt hatte, wurde allmählich wieder zur Ernährung mit Hundekuchen übergegangen. So erhielt der Hund das erstemal wieder am 14. VIII. (dreizehnten Fiebertag) 75 g Hundekuchen, 400 ccm Milch, 200 ccm Wasser, 50 ccm Kochsalzlösung, am folgenden Tage 125 g Hundekuchen, 200 ccm Milch, 200 ccm Wasser, 50 ccm NaCl-Lösung. Vom 16. VIII., dem ersten Tag der Nachperiode, ab erfolgte die Ernährung wieder wie in der Vorperiode

mit 150 g Hundekuchen, 100 ccm Milch, 300 ccm Wasser, 50 ccm Kochsalzlösung.

Wie schon oben erwähnt, wurde für die Fieberperiode und die Nachperiode auch der Gehalt des Kotes an Kochsalz und Stickstoff bestimmt, und zwar nur der Gesamtgehalt für zwei aus folgendem Grunde etwas anders abgeteilte Zeitabschnitte: da nämlich eine Mischung von Kartoffel-Milchkot mit Hundekuchen-Milchkot bei der großen Verschiedenheit ihrer Beschaffenheit und Zusammensetzung — der eine fast diarrhoisch, der andere fest und geformt — keinen der Wirklichkeit entsprechenden Durchschnittsgehalt an Stickstoff und Kochsalz für den einzelnen Tag ergeben hätte, so wurde der Kot für die Zeit der Kartoffel-Milchfütterung, einschließlich aber des ersten Fiebertages, d. i. vom ersten bis zwölften Fiebertag, und weiter der Kot für die beiden letzten Fiebertage und die gesamte Nachperiode für sich analysiert, und zwar auf folgende Art: Aller innerhalb der genannten Zeit gesetzte Kot wurde vom Boden des Käfigs sorgfältig mit Spatel aufgenommen, in gewogenen flachen Porzellanschalen gesammelt, der gesamte Kot dann im Trockenofen bei 105—110° mehrere Stunden lang getrocknet und mit Schale gewogen. Aus der Schale wurde nun der trockene Kot in kleinen Portionen entnommen, im Mörser grob und weiter in der Schrotmühle feiner zerkleinert, dann durch ein Drahtsieb gesiebt, gröbere Reste weiter zerkleinert, wiederum gesiebt, bis schließlich ein genügend gemischtes gleichmäßiges Pulver zur Verarbeitung vorlag. Von dem Pulver wurden bis auf Milligramme genau gewogene Mengen zur Kochsalz- und Stickstoffbestimmung verwendet.

Für den Kartoffel-Milchkot ergab sich ein durchschnittlicher täglicher Gehalt von 0,049 g NaCl und 0,338 g N; für die Zeit des Hundekuchen-Milchkots ein täglicher Gehalt von 0,013 g NaCl und 0,766 g N. Abgesehen davon, daß diese Zahlen eine schlechtere Ausnützung des Hundekuchens gegenüber der Milch[1]) beweisen, fällt auf, wie gering die im Kot zur Ausscheidung kommende Menge Kochsalz, selbst auch bei diarrhoischen Entleerungen, ist. Für die erste Zeit (Kartoffel-Milchkot) ging nämlich nur rund 1,5 % der aufgenommenen Kochsalzmenge

---

[1]) Die Stickstoffmengen in den verabreichten Rationen Hundekuchen und Milch verhielten sich nahezu wie 3 : 2.

und für die Zeit des Hundekuchenkotes gar nur rund 0,6 % in den Kot über. Insgesamt wurden mit dem Kot während der Fieberperiode 0,613 g NaCl und 5,589 g N ausgeschieden.

Die Endzahlen der Fieberperiode (siehe Tabelle) ergeben für das Kochsalz eine Retention von 5,213 g. An dieser Zahl ist nach zwei Richtungen hin eine Korrektur vorzunehmen: abzuziehen ist die im Kot ausgeschiedene NaCl-Menge; zuzuzählen aber ist die Kochsalzmenge, die der stattgehabten Gewichtsabnahme von 470 g, gemäß unseren oben ausgeführten Überlegungen, entsprechen würde, d. h. $4{,}70 \times 0{,}25 = 1{,}175$ g, so daß eine wirkliche Retention von $5{,}213 - 0{,}613 + 1{,}175 = 5{,}775$ g zu verzeichnen wäre.

Bemerkenswert ist, ähnlich wie bei der klinischen Untersuchung an dem scharlachkranken Knaben, der Anstieg der Kochsalzausscheidungskurve 24 Stunden, nachdem die Temperatur bis an die Grenze des Normalen sich gesenkt hatte, ein Beweis, wie rasch und empfindlich der Kochsalzhaushalt auf den Umschlag des Fiebers reagiert.

Die Mehrausscheidung an Stickstoff ist, entsprechend der Gewichtsabnahme und dem Fieber, eine bedeutende (insgesamt im Harn und Kot 23,997 g), eine Tatsache, die schon in Traubes und Jochmanns und in Senators Untersuchungen über den Fieberstoffwechsel gewürdigt ist.

Von Interesse ist auch wiederum, zu sehen, wie der Kochsalzwechsel am zweiten Fiebertag sofort die starke Abweichung von der bisherigen Zufuhr anzeigt, während beim Stickstoff sich das gar nicht ausprägt; der Organismus war auf einen gewissen Verbrauch N-haltigen Materials eingestellt und blieb dabei, obwohl die Zufuhr an einem Tage äußerst gering wurde und am folgenden Tage kaum zur Hälfte dem Bedarf entsprach.

In der Nachperiode bewegte sich die Temperatur des Versuchstieres, abgesehen von einem einmaligen Anstieg bis auf 39,5° am 17. VIII., d. h. am zweiten Tage dieser Periode, mit geringen innerhalb der physiologischen Grenzen liegenden Schwankungen dauernd um 38,5°.

Die Nahrung während der Nachperiode setzte sich zusammen aus 150 g Hundekuchen, 100 ccm Milch, 50 ccm Kochsalzlösung und, für die ersten vier Tage, 300 ccm Wasser, später, vom 20. VIII. ab, 400 ccm Wasser, weil der Hund Durst

zeigte. Vom 26. VIII., dem elften Tag der Nachperiode, ab wurde eine neue Sendung Hundekuchen verwendet, deren Analyse einen um wenig höheren Stickstoffgehalt, nämlich 2,38 % N, ergab, während sich die Differenz in dem an und für sich schon so geringen Kochsalzgehalt als so geringfügig und innerhalb der Fehlerquellen liegend erwies, daß sie unberücksichtigt bleiben konnte.

Der Versuch wurde am 5. IX., d. h. am einundzwanzigsten Tag der Nachperiode, abgebrochen, da die Übersicht über die täglichen Kochsalzwerte des Harns und die unten folgende Berechnung ergaben, daß die Periode der Ausscheidung des im Fieber retinierten Kochsalzes beendet sei. Von einer so lange sich hinziehenden Ausscheidung spricht auch Schwenkenbecher (l. c.).

Das zahlenmäßige Ergebnis der Nachperiode stellt sich folgendermaßen (siehe Tabelle und Kurve).

Für den Kochsalzwechsel stellt sich eine Mehrausscheidung im Harn von 5,624 g heraus; nach Hinzurechnung der im Kot der Nachperiode ausgeschiedenen Menge von 0,25 g NaCl ergibt sich so ein Plus der Ausscheidung gegenüber der Einnahme von 5,87 g. Während der Fieberperiode waren 5,775 g NaCl zurückgehalten worden. Wir sehen also, daß in 21 Tagen nach dem Ablauf des Fiebers ein völliger Ausgleich im Kochsalzwechsel eingetreten ist.

Die Stickstoffbilanz der Nachperiode ergibt folgendes. Zugeführt wurden im Futter 75,66 g N, ausgeschieden im Harn 52,995 g N, im Kot 15,323 g N. Hieraus folgt also insgesamt eine Retention von 7,342 g N, die durch das Bestreben des Organismus, seinen durch die Fiebervorgänge gestörten und über die Norm beanspruchten Stickstoffwechsel wieder ins Gleichgewicht zu bringen, erklärt wird. Eine Gewichtszunahme ist zur Erklärung dieser N-Retention nicht absolut erforderlich, da Änderungen im Wasserhaushalt in der Rekonvaleszenz eine das Gewicht im entgegengesetzten Sinne beeinflussende Rolle spielen können.

Das Gesamtergebnis des Versuchs ist hinsichtlich des Kochsalzwechsels allein das gleiche, wie es schon für den ersten Hundeversuch zusammengefaßt wurde. Nur sind die Zahlen für Retention und nachherige Ausschwemmung größer, schon an und für sich größer und besonders vergrößert durch die längere

Ausdehnung der Versuchsperioden. Günstiger für den Ausfall des zweiten Versuchs war auch die Herstellung des N-Gleichgewichts zu Beginn der Fieberzeit.

Insbesondere beachtenswert aber sind bei diesem Versuch die Beziehungen, die sich zwischen Kochsalz- und Stickstoffumsatz aus unseren Zahlenreihen erkennen lassen. Es besteht hier offensichtlich ein Gegensatz zwischen Kochsalz- und Stickstoffbilanz. Obwohl dieser Gegensatz hier nur in einem lange genug durchgeführten Versuch festgestellt ist, so scheint mir doch schon jetzt die Folgerung berechtigt, daß ihm beim Fieber allgemeinere Geltung zukommt. Die Ableitung dieser Folgerung ergibt sich aus folgender Überlegung. Mannigfach ist durch klinische Untersuchungen bei fieberhaften Krankheiten nachgewiesen — mit nur der einzigen Ausnahme der Malaria, auf die ich weiter unten noch zu sprechen kommen werde — und ist durch die vorliegenden Versuche an aseptisch fiebernden Hunden einwandfrei bestätigt worden, daß im Fieber eine absolute Retention von Kochsalz statthat, der dann in der Periode der Entfieberung oder nach kritischem Abfall des Fiebers eine entsprechende Mehrausscheidung des Salzes folgt. Andererseits ist, wie schon oben erwähnt, bereits durch Traubes und Jochmanns Arbeiten, besonders aber durch Senators wertvolle Untersuchungen „Über den fieberhaften Prozeß" die Tatsache sichergestellt, die auch deutlichst aus dem letzten Versuch am Hunde hervorgeht, daß im Fieber infolge größeren Verbrauchs an stickstoffhaltigem Körpermaterial eine bedeutende Mehrausscheidung an Stickstoff im Harn stattfindet gegenüber fieberfreier Zeit: aus diesen beiden experimentell und durch Erfahrung erwiesenen Tatsachen muß geschlossen werden, daß bei vielen fieberhaften Erkrankungen ein solcher Gegensatz zwischen NaCl- und N-Ausscheidung eine typische Erscheinung ist. Es wäre sicher wünschenswert, durch weitere Versuche und klinische Beobachtungen festzustellen, wie weit diese Erscheinung bei den verschiedenen Arten von Fieber als Regel gelten kann.

Auch die Kurven des zweiten Hundeversuches zeigen deutlich, daß, während die Kurve der NaCl-Ausscheidung während der Fieberperiode sich im Mittel durchaus unter der Linie der Kochsalzeinfuhr hält, dies Verhältnis für die Stickstoffkurve (N-Ausscheidung : N-Einfuhr) ein gerade umgekehrtes ist.



Hund II.

Vorp

	Datum	Körpergewicht	Körpertemperatur	Harnmenge in ccm	spezif. Gewicht des Harns	% NaCl im Harn	Gesamt-NaCl des Harns in g	Gesamt-NaCl der Nahrung in g	% N im Harn
1.	26. VII.	9230	38,6°	478	1014	0,5031	2,405	1,941	0,756
2.	27. VII.	9300	38,4°	322	1015	0,509	1,639	1,941	0,8008
3.	28. VII.	9400	38,55°	295	1017	0,5031	1,484	1,941	1,008
4.	29. VII.	9190	38,65°	546	1015	0,5616	3,066	1,941	0,980
5.	30. VII.	9300	38,6°	304	1014	0,4797	1,458	1,941	0,784
6.	31. VII.	9220	38,6°	338	1019	0,6143	2,076	1,941	0,952
7.	1. VIII.	9220	38,85°	390	1020	0,7664	2,989	1,941	1,2544
			Im ganzen in 7 Tagen:				**15,117**	**13,587**	

Fieberp

	Datum	Körpergewicht	Körpertemperatur	Harnmenge in ccm	spezif. Gewicht des Harns	% NaCl im Harn	Gesamt-NaCl des Harns in g	Gesamt-NaCl der Nahrung in g	% N im Harn
1.	2. VIII.	8930	39,9°	618	1016	0,2691	1,663	1,941	0,658
2.	3. VIII.	8800	40,35°	243	1019	0,1989	0,483	0,839	1,6352
3.	4. VIII.	8900	39,8°	313	1016	0,3744	1,272	3,100	1,316
4.	5. VIII.	8830	40,1°	348	1017	0,5382	1,873	3,076	1,2824
5.	6. VIII.	9020	40,35°	501	1018	0,6738	3,375	3,208	1,0808
6.	7. VIII.	8880	39,0°	655	1012	0,409	2,679	3,213	0,5264
7.	8. VIII.	8740	39,25°	802	1012	0,5324	4,365	3,219	0,5068
8.	9. VIII.	8700	40,0°	645	1012	0,3803	2,452	3,213	0,5656
9.	10. VIII.	8710	40,5°	500	1018	0,5031	2,516	3,219	0,7272
10.	11. VIII.	8740	39,45°	615	1017	0,3744	2,303	3,233	0,5208
11.	12. VIII.	8650	39,1°	660	1017	0,4329	2 857	3,217	0,56
12.	13. VIII.	8580	39,6°	550	1019	0,4973	2,709	2,785	0,6944
13.	14. VIII.	8500	39,15°	450	1018	0,5324	2,396	2,517	0,7336
14.	15. VIII.	8460	39,2°	355	1025	0,7781	2,762	2,138	0,9744
			Im ganzen in 14 Tagen:				**33,705**	**38,918**	

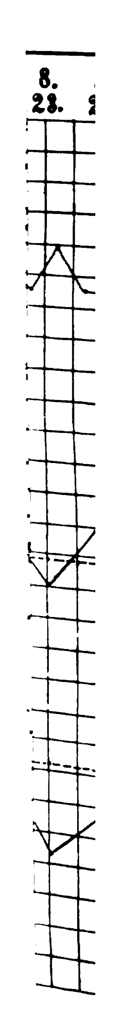
Nachp

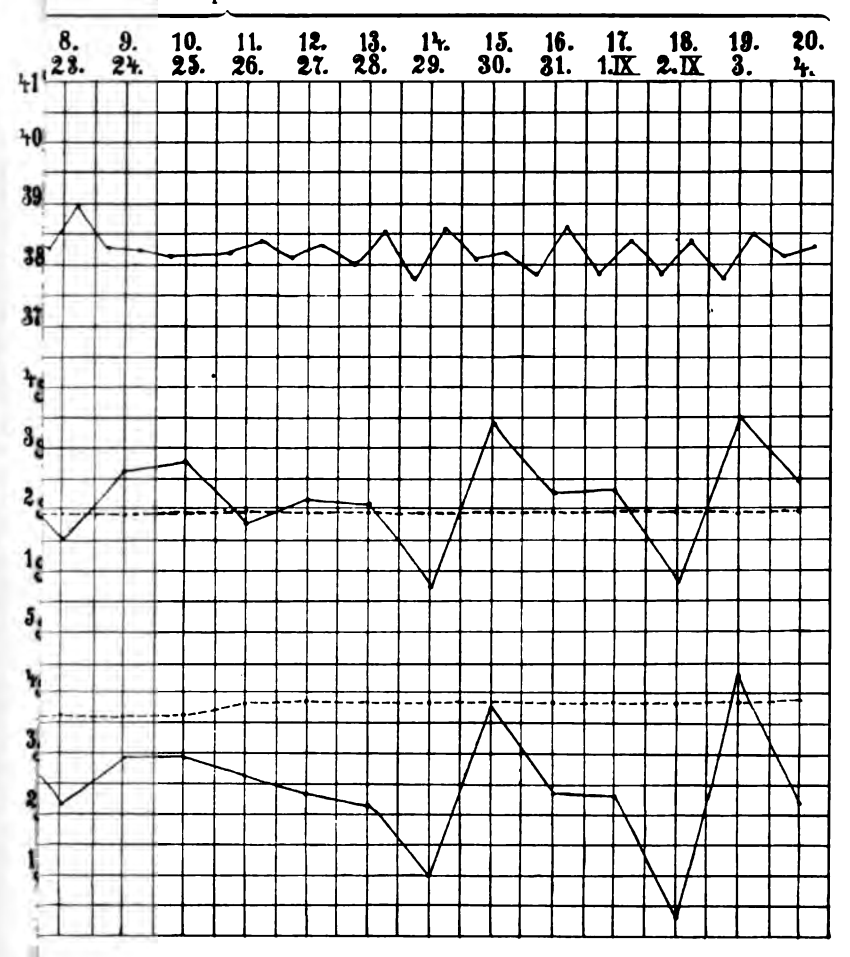
	Datum	Körpergewicht	Körpertemperatur	Harnmenge in ccm	spezif. Gewicht des Harns	% NaCl im Harn	Gesamt-NaCl des Harns in g	Gesamt-NaCl der Nahrung in g	% N im Harn
1.	16. VIII.	8400	38,7°	275	1028	0,702	1,931	1,949	1,036
2.	17. VIII.	8430	39,5°	265	1030	0,7956	2,108	1,949	1,0808
3.	18. VIII.	8250	38,5°	389	1025	0,7488	2,913	1,949	0,9464
4.	19. VIII.	8260	38,7°	305	1025	0,6786	2,069	1,949	1,0808
5.	20. VIII.	8390	38,6°	290	1019	0,5382	1,561	1,949	0,672
6.	21. VIII.	8290	38,7°	440	1020	0,6552	2,882	1,949	0,9296
7.	22. VIII.	8220	38,65°	445	1020	0,6026	2,681	1,949	0,8208
8.	23. VIII.	8330	38,95°	306	1018	0,4914	1,504	1,949	0,728
9.	24. VIII.	8240	38,35°	468	1018	0,5733	2,683	1,949	0,6384
10.	25. VIII.	8320	38,1°	473	1017	0,5909	2,800	1,965	0,6272
11.	26. VIII.	8240	38,35°	345	1016	0,5207	1,798	1,965	0,7616
12.	27. VIII.	8270	38,3°	385	1016	0,5616	2,162	1,965	0,616
13.	28. VIII.	8320	38,55°	385	1016	0,5382	2,072	1,965	0,56
14.	29. VIII.	8570	38,6°	188	1013	0,4251	0,799	1,965	0,5488
15.	30. VIII.	8330	38,2°	533	1020	0,6435	3,430	1,965	0,7912
16.	31. VIII.	8340	38,6°	453	1014	0,4973	2,253	1,965	0,5264
17.	1. IX.	8600	—	357	1017	0,6494	2,318	1,965	0,6496
18.	2. IX.	8550	38,4°	213	1011	0,3861	0,822	1,965	0,1624
19.	3. IX.	8300	38,5°	556	1020	0,6347	3,529	1,965	0,756
20.	4. IX.	8420	38,3°	465	1014	0,5324	2,465	1,965	0,4648
			Im ganzen in 20 Tagen:				**44,780**	**39,156**	

Hund II.

Vorperiode.

in g	% N im Harn	Gesamt-N des Harns in g	Gesamt-N der Nahrung in g	Bemerkungen.
41	0,756	3,614	3,694	Katheterisation.
41	0,8008	2,579	3,694	
41	1,008	2,974	3,694	150 g Hundek , 100 ccm Milch, 50 ccm NaCl-Lösung, 400 ccm Wasser.
41	0,980	5,351	3,694	
41	0,784	2,383	3,694	
41	0,952	3,218	3,694	
41	1,2544	4,892	3,694	
87		25,011	25,858	
Fieberperiode.				
41	0,658	4,066	3,694	Katheterisation. 11 ccm Pyocyanin. [verweigert.
39	1,6352	3,974	0,152	5 ccm Pyocyanin. 50 ccm Milch, 25 ccm NaCl-Lösg. Alles übrige Futter
00	1,316	4,119	1,207	400 „ „ 75 „ „ „
76	1,2824	4,463	2,117	700 „ „ 50 „ „ „
08	1,0808	5,415	2,827	700 „ „ 50 „ „ „ 228 g Kartoffeln.
13	0,5264	3,448	2,848	5 ccm Pyocyanin. 700 „ „ 50 „ „ „ 238 „ „
19	0,5068	4,065	2,900	8 „ „ 700 „ „ 50 „ „ „ 250 „ „
13	0,5656	3,648	2,861	5 „ „ 700 „ „ 50 „ „ „ 239 „ „
19	0,7272	3,636	2,895	5 „ „ 700 „ „ 50 „ „ „ 250 „ „
33	0,5208	3,203	2,802	5 „ „ 700 „ „ 50 „ „ „ 275 „ „
17	0,56	3,696	2,880	700 „ „ 50 „ „ „ 245 „ „
35	0,6944	3,819	2,370	510 „ „ 50 „ „ „ 266 „ „
17	0,7336	3,301	2,911	400 „ „ 50 „ „ „ 75 „ Hundek.
38	0,9744	3,459	3,44	200 „ „ 50 „ „ „ 125 „ „
18		54,312	35,904	
Nachperiode.				
49	1,036	2,848	3,694	150 g Hundek., 100 ccm Milch, 50 ccm NaCl-Lösung, 300 ccm Wasser.
49	1,0808	2,864	3,694	
49	0,9464	2,680	3,694	
49	1,0808	3,296	3,694	
49	0,672	1,949	3,694	150 g Hundek., 100 ccm Milch, 50 ccm NaCl-Lösung, 400 ccm Wasser.
49	0,9296	4,130	3,694	
49	0,8208	3,652	3,694	
49	0,728	2,228	3,694	
49	0,6384	2,988	3,694	
5	0,6272	2,966	3,694	
5	0,7616	2,628	3,872	
5	0,616	2,371	3,872	
5	0,56	2,156	3,872	
5	0,5488	1,032	3,872	
5	0,7912	3,790	3,872	
5	0,5264	2,387	3,872	
5	0,6496	2,320	3,872	
5	0,1624	0,346	3,872	
5	0,756	4,203	3,872	
5	0,4648	2,161	3,872	
6		52,995	75,660	


8.
28.



Hu
Nachperiode
8. 23.
9. 24.
10. 25.
11. 26.
12. 27.
13. 28.
14. 29.
15. 30.
16. 31.
17. 1.IX
18. 2.IX
19. 3.
20. 4.
41
40
39
38
37



Es bliebe nach Darlegung des Tatsächlichen nunmehr noch die Frage zu erörtern: Wie ist diese beim Fieber stattfindende Kochsalzretention zu erklären? Bei unsrer heutigen geringen Kenntnis über das Wie und Wo der feineren Stoffwechselvorgänge auch beim normalen Organismus ist hier der Aufstellung von Hypothesen ein weites Feld gegeben. Redtenbacher legte der Chlorverminderung im Harn bei seinem Pneumoniefall einfach eine Chlorretention im Lungenexsudat zugrunde. Abgesehen von anderen Gegengründen, die Schwenkenbecher (l. c.) anführt, spricht vor allem die Erfahrung dagegen, daß ja auch viele Infektionskrankheiten, die sicher ohne Exsudat oder Ödem verlaufen (auch der von mir untersuchte Scharlachfall) die Chlorretention zeigen. Terray (zitiert nach Kraus l. c.) glaubt in einer das Fieber begleitenden Wasserretention auch für die Chloraufspeicherung genügenden Grund zu finden. Aber nach den auf Versuche gestützten Darlegungen von Kraus (l. c.) findet im Fieber überhaupt keine Wasserretention statt. Ebensowenig kann nach Kraus eine vikariierende Chlorretention als ausgleichendes Moment für eine Steigerung der P_2O_5-Ausscheidung zur Erklärung herangezogen werden, „um die Isotonie des Blutes aufrecht zu erhalten“, weil die P_2O_5-Ausscheidung, deren Bedingungen begreiflicherweise im allgemeinen wohl sehr kompliziert sind, bei verschiedenen Infektionen noch mehr als diejenige des Chlors zu schwanken scheine.

Es ist ferner noch die Annahme gemacht worden, daß die Chlorretention durch eine mangelhafte Funktion der Niere bedingt sein könne, für die bekanntermaßen beim Fieber genügend Anhaltspunkte vorliegen (febrile Albuminurie, andrerseits Chlorretention bei nephritischer Albuminurie, mit Ödem allerdings!). Diese Annahme widerlegt Röhmann (l. c.), und im gleichen Sinne spricht mein erster Hundeversuch, bei dem ja mit Einsetzen gerade der hämorrhagischen Nephritis die NaCl-Ausschwemmung begann. Nach Röhmanns Versuchen werden sehr große, spontan auf einmal aufgenommene NaCl-Mengen durchaus prompt auch im Fieber wieder ausgeschieden. Zur Erklärung greift er weiter auf intermediäre Stoffwechselvorgänge zurück und bringt die NaCl-Retention im Fieber in Zusammenhang mit dem während des Fiebers erfolgenden gesteigerten Übergang des Organeiweißes in zirkulierendes Eiweiß; dieses

letztere binde, wie aus Versuchen von Forster hervorzugehen scheine, schon im normalen Stoffwechsel locker eine gewisse Menge von Chlornatrium, und diese Adsorption von Chlornatrium erfahre natürlich, entsprechend der größeren Menge zirkulierenden Eiweißes, im Fieber eine Steigerung. Scheint es nun auch durchaus richtig, die Stätte der NaCl-Retention dahin zu verlegen, wo eben die im Fieber eintretenden Veränderungen des Stoffwechsels ihren Sitz haben, so muß doch die Annahme der Bindung des Kochsalzes durch das zirkulierende Eiweiß angezweifelt werden auf Grund dessen, was Magnus-Levy (l. c.) als Tatsache anführt: daß „das Cl sich im Blut und vielleicht auch in den Geweben nicht in lockerer Verbindung mit Eiweißkörpern, sondern ausschließlich in anorganischer Form befindet."

Also nicht durch Exsudatbildung, nicht durch mangelhafte Resorption (geringer NaCl-Gehalt des Kotes!), nicht durch mangelhafte Ausscheidung in den Nieren, auch nicht durch abnorme Zunahme des Bestandes an NaCl-bindendem zirkulierendem Eiweiß ist die während des Fiebers zustande kommende Chlorretention zu erklären. Nach Schwenkenbecher haben auch Analysen von Fieberblut keinen erhöhten Salzgehalt dieser Flüssigkeit erkennen lassen. Da heißt es eben den Weg des Stoffwechsels noch weiter zurückverfolgen. Irgendwo im Körper muß doch das Kochsalz, das von der Salzbilanz als retiniert angezeigt wird, stecken; es müßten ja sonst in allen hierher gehörigen Versuchen bei der Analyse der Exkrete beträchtliche Kochsalzmengen der Bestimmung entgangen sein.

Oben ist schon auf den Gegensatz in dem Verhalten des Stickstoff- und des Kochsalzwechsels beim Fieber hingewiesen worden: während Kochsalz zurückgehalten wird, geht die Stickstoffausgabe beträchtlich über die Einnahme hinaus. Erhöhung der Stickstoffausscheidung bedeutet aber Steigerung des Stoffwechsels, vermehrten Abbau des Eiweißes, der höchstkomplizierten organischen Stickstoffverbindungen der lebenden Gewebe. Dieser gesteigerte Stoffwechsel spielt sich in den Zellen selbst ab, nachgewiesenermaßen besonders in den Zellen der großen drüsigen Organe. Und auf alle diese kann man sich die retinierte NaCl-Menge gleichmäßig oder auch in gewissen Abstufungen verteilt denken. Es brauchte dann, wie auch Schwenkenbecher meint, selbst bei einer relativ starken Gesamtretention der

Prozentgehalt an Kochsalz im einzelnen Organ nicht einmal so hoch zu steigen, daß die Chlorzunahme durch Analyse festgestellt werden könnte. Andererseits erscheint ein Gelingen dieser analytischen Aufgabe keineswegs ausgeschlossen. Was aber die Ursache der angenommenen und vielleicht nachweisbaren Anhäufung von Kochsalz in den großen drüsigen Organen betrifft, so wäre sie zu suchen in der „fieberhaft" gesteigerten Tätigkeit, die jene Organe zur Bekämpfung des Fiebers entfalten, in den chemischen Umsetzungen, die an die Gegenwart von Kochsalz geknüpft sind. Hier scheint mir ein Zusammenhang sich aufzutun, auf den ich, weil vorläufig vollkommen hypothetisch, nur kurz als Erklärungsmöglichkeit für die auffällige Tatsache der Chlorretention im Fieber hinweisen möchte.

Albu und Neuberg stellen in ihrem Buch „Physiologie und Pathologie des Mineralstoffwechsels" folgenden vierten Hauptsatz über die Aufgaben der Mineralstoffe im tierischen Körper auf (S. 108): „Sie wirken als Katalysatoren für eine große Reihe chemischer Vorgänge im Organismus, sie wirken z. B. als Sauerstoffüberträger für die Oxydationen, sie erzeugen die Veränderungen der Eiweißkörper im Zellprotoplasma, die mit den Funktionen derselben untrennbar verbunden sind." Aus dieser Auffassung läßt sich auch die Vorstellung ableiten, die wir uns von der Rolle des Kochsalzes im Fieber machen können. Also: Erhöhte chemische Zelltätigkeit im Fieberzustand, dessen Mehrproduktion an Wärme den Ausdruck vergrößerten Energieverbrauchs darstellt, also Steigerung der oxydativen Prozesse innerhalb der Zellen und in enger Verknüpfung damit notwendigerweise ein vermehrtes Bedürfnis an Katalysatoren in Form von Mineralstoffen, insbesondere des Kochsalzes. In diesem Gedankengang glaube ich eine Deutung der merkwürdigen Kochsalzretention im Fieber und seiner Ausschüttung nach der Entfieberung finden zu können.

Der Ausnahmefall der Malaria würde sich dann vielleicht mit dem besonderen Sitz der Infektion und wohl auch der gegen die Malariaparasiten sich richtenden Abwehrkräfte erklären. Zur weiteren Stützung dieser Vorstellung wäre zu prüfen, ob immer bei ausschließlichen Blutinfektionen die Kochsalzretention im Fieber einer NaCl-Mehrausscheidung — wie bei der Malaria — Platz macht.

Daß natürlich die Funktion des Kochsalzes als Katalysator nicht allein für die Chlorretention im Fieber maßgebend zu sein braucht, sondern daß auch andere Faktoren, wie Ausgleichung des durch die erhöhten Zersetzungen im Fieber gestörten osmotischen Gleichgewichts und, wie Schwenkenbecher meint, die im Fieber veränderte Verteilung der Wasserausfuhr (verminderte Diurese), eine beachtenswerte Rolle spielen können, ist durchaus nicht in Abrede zu stellen. Aber ich glaube nicht, daß sie allein für die festgestellte verhältnismäßig hohe Chlorretention verantwortlich zu machen sind.

Vorliegende Arbeit wurde im Sommersemester 1907 in der chemischen Abteilung des physiologischen Instituts auf Anregung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. O. Schulz ausgeführt. Ich möchte auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Schulz meinen herzlichsten Dank aussprechen für die gütige und immer hilfsbereite Förderung, die er mir bei meinen Untersuchungen zuteil werden ließ. Ebenso bin ich Herrn Prof. Dr. J. Rosenthal für sein gütiges Interesse an der Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Aus Alexander v. Humboldts Verwaltungspraxis in Franken.

Von Lothar Reuter.

Alexander v. Humboldt wurde nach Vollendung seiner neunmonatlichen Studienzeit in Freiberg von Minister von Heinitz beauftragt, das Bergwesen und die verwandte Industrie in den von Preußen neu erworbenen fränkischen Fürstentümern zu untersuchen. Bereits im Herbst 1792 erstattete er einen umfangreichen Bericht über seine Beobachtungen und die möglichen Mittel zur Hebung der genannten Industriezweige.

Infolge dieses Berichtes wurde er im Herbst desselben Jahres zum Oberbergmeister in Bayreuth und Ansbach ernannt. In einem Brief an Goethe aus Bayreuth vom 21. Mai 1795 bezeichnet er sein Dienstverhältnis dahin, der König habe ihn zum Oberbergrat gemacht mit der Erlaubnis, ihm in seinen Provinzen zu dienen oder durch wissenschaftliche Reisen nützlich zu werden. Tatsächlich suchte er im Auftrag des Berliner Bergdepartements 1793 die Salzburger und die galizischen Salzbergwerke auf, 1794 den Netzedistrikt und das preußisch gewordene Polen. 1795 erhält er Urlaub zu einer geognostischen Privatreise durch Oberitalien und einen großen Teil der Alpen. Gleichzeitig beschäftigen ihn geognostische und physikalische Probleme der umfassendsten Art.

Hier möge indessen nur von Humboldts Verhältnis zum Bergwesen im Fichtelgebirge die Rede sein.

Der Niedergang des dortigen Bergbaues war eine Folge der seit langer Zeit betriebenen Erzausbeutung und der sich stets steigernden Abbaukosten. Die Erze, die in den oberen Teufen infolge von Zersetzung und Verwitterung einen konzentrierteren Edelmetallgehalt besessen hatten und durch die auffällig gefärbten Zersetzungsprodukte auch für den weniger kundigen

Bergmann leicht erkennbar gewesen waren, hatte man längst abgebaut. Je weiter der Bergbau in die Tiefe vordrang, um so geringer und unedler wurden die Gänge. Die Masse des gewonnenen Erzes war im Verhältnis zu dem zu fördernden Gestein sehr gering; die Stollen und Schachtbauten, die auf der Suche nach neuen Erzmitteln oder solchen, die sich zerschlagen hatten, meist nur taubes Gestein durchfuhren, waren sehr kostspielig, und ebenso waren die mit der Zunahme der Tiefe sich vermehrenden Kosten für Förderung der Erze, der tauben Berge und namentlich für Wasserhaltung unverhältnismäßig groß. Es war deshalb für einzelne Eigentümer ausgeschlossen und für Gewerkschaften nur noch unter Aufbringung großer Opfer möglich, einige Bergbaue im Betrieb zu erhalten.

Humboldt erkannte dies alles bei Untersuchung der einzelnen Bergwerke nur zu gut, fand aber dennoch, daß ein rationell betriebener Bergbau nicht nur bestehen, sondern in verschiedenen Teilen des Fichtelgebirges die aufgelassenen Betriebe wieder zu neuem Leben erwecken könnte.

Dazu war es aber nötig, zunächst ein brauchbares Bergmannsvolk heranzubilden. Wie A. v. Humboldt dies zu verwirklichen suchte, möge folgender Bericht des genialen Forschers ans Bergdepartement in Berlin dartun, der zugleich zeigt, wie Humboldt die dienstlichen Aufgaben seines Verwaltungsbezirkes bis ins kleinste Detail verfolgte und in einem den sozial-politischen Anschauungen seiner Zeit weit vorauseilenden Grade den menschlichen Verhältnissen der seiner Verwaltung anvertrauten Personen die eingehendste Sorgfalt widmete.

Dieser Bericht hat folgenden Wortlaut:

Steben, auf dem Nailaer Revier,
den 13. März 1794.

Ganz gehorsamstes Promemoria,
die Errichtung einer königlichen
freien Bergschule zu Steben betreffend.

Wenn es gleich meine Pflicht gewesen wäre, Einem Hochlöblichen Ober-Berg-Departement der königlich Obergebirgischen Kammer jedes bergmännische Unternehmen früher anzuzeigen,

als es angefangen wird, so glaube ich doch in dem vorliegenden individuellen Falle durch meine gute Absicht hinlänglich entschuldigt zu sein, den entgegengesetzten Weg eingeschlagen zu haben. Die einfache Erzählung des ganzen Vorganges wird am ersten zu meiner Rechtfertigung dienen.

So lange ich dem prakt. Bergbau näher getreten bin, war es immer auffallend, wie wenig von oben herein auch mit dem scheinbar größten Aufwande von Geld und Kräften auf das Ganze gewirkt wird. Der Grund davon ist leicht zu finden. Was können Anordnungen, Befehle fruchten, wenn die Empfänglichkeit bei denen fehlt, die sie empfangen sollen! Es bleibt dann nur ein Ausweg übrig, den die meisten Administratoren wählen, der, die Zahl der Aufseher so vermehren, daß es fast so viele Offizianten als Bergleute gibt, daß die Besoldungen den größten Teil der Betriebskosten ausmachen und daß die ganze Maschine unter der Friktion der vervielfachten Teile erliegt. Das Mittel selbst wird dann zum Hindernis.

Der einfache Weg scheint auch hier der beste. Man vermehre die Rezeptivität des gemeinen Bergvolks, suche es nachdenkend und verständig, das heißt, weder grübelnd noch gelehrt, zu machen, bringe ihm richtige Ideen über die Gegenstände bei, die es zunächst umgeben, so wird es mehr zum Selbsthandeln gereizt, so wird die Tutel endlich aufhören, hinter die eine armselige Politik sich so gerne verbirgt.

Der Wert der Erziehung des gemeinen Volks ist längst erkannt. Die Gewalt, mit der man die Sache auf einmal hat angreifen wollen, und die abenteuerliche Überspannung, mit der man die vorreifen Früchte erwartete, haben die meisten Unternehmungen scheitern gemacht. Ich hielt es für besser, etwas zu leisten, als nichts zu versuchen, weil man nicht alles leisten kann.

In einem Gebirge, wo so vielerlei Erze einbrechen, und wo die Bewohner oft aus Aberglauben und bergmännischer Unwissenheit durch törichte Unternehmungen ihren Wohlstand untergraben, in einem solchen Gebirge ist es doppelt wichtig, deutliche und vernünftige Begriffe zu verbreiten. Noch im Herbst 1793 hat man in der Dürrenweid geschürft, wo der „goldene Hirsch" (ein vierfüßiger Berggeist) weidete, — bei Schauenstein auf Schwefelkies statt Golderze gebaut, — tombakbraunen Glimmer

bei Gefrees durchschmelzen wollen und mir Eisenglimmer für Bleiglanz gebracht!! — Wer, wie meine Amtsgeschäfte mich dazu veranlassen, dem gemeinen Bergvolke näher tritt, wird über diese Beispiele nicht erstaunen. Es sind alltägliche Erscheinungen.

Als ich im Sommer vorigen Jahres nach Befahrung der Gruben nur einige Muße hatte, faßte ich daher den Entschluß (und wenn ich auch selbst hätte den Unterricht geben sollen), schlechterdings für den Winter eine Schule für gemeine Bergleute zu eröffnen. Wem ich meine Ideen mitteilte, riet mir ab. Das Volk habe keine Lernbegierde hieß es: die Vorurteile schienen eingewurzelt, es sei kein Lehrer zu finden, den die Kinder verständen, u. s. w., u. s. w. — Diese Einwendungen schreckten mich nicht ab, bewogen mich vielmehr, sogleich die ganze Einrichtung vorläufig aus meinem Beutel als Privatsache zu betreiben, bis ich Einem hochlöblichen Oberbergdepartement der Obergebirgischen Kammer Anzeige von einem guten Fortgang würde machen können.

Einen Lehrer für die Bergschule kommen zu lassen, war aus dreifachen Gründen unratsam; einmal, weil es einen Kostenaufwand machte, der für unseren jetzigen Fonds zu groß war, dann weil jede fremde Mundart den Knaben hier schlechterdings unverständlich ist, und endlich drittens, weil es nicht sowohl auf Rechnen und Schreiben, als auf Unterricht in der Gebirgskunde und inländischer Bergwerksverfassung ankam, die ein Ausländer nicht lokal genug vorträgt. Es blieb also nichts übrig, als sich nach einem Einheimischen umzusehen, der Lebhaftigkeit, Lokalkenntnisse und Lust genug hatte, im Lehren selbst noch zu lernen. Meine Wahl traf den jungen Schichtmeister Georg Heinrich Spörl, dessen Tätigkeit und Eifer sich nützlich zu machen ich bisher nicht genug rühmen kann. Ich besprach mich selbst täglich mit ihm über die Art des Unterrichts, fing gleich an, eigene Anweisungen auszuarbeiten, gab ihm Bücher zu seiner eigenen Belehrung und tat alles, was in meinen Kräften stand, meine Absicht zu erreichen. Ich versprach ihm 30 fl. Gehalt, 1 Simmer Korn, Holz und Licht unter der Bedingung, sie ihm aus eigenen Mitteln fortzuzahlen, im Falle das Institut die allerhöchste Genehmigung nicht empfinge.

Die freie königliche Bergschule ward Ende No-

vember 1793 eröffnet. Ihre wesentliche Einrichtung besteht in folgenden Punkten, die ich aber gehorsamst bitte, noch nicht in eine Norm oder Instruktion zu bringen, da die größte Behutsamkeit dabei nötig ist, und da alles durch die Erfahrung noch modifiziert werden muß und eine Erziehungsanstalt nicht wie eine Klasse behandelt werden kann.

1. Der Zweck der kgl. Bergschule zu Steben ist zwiefach:

a) Das junge Bergvolk in dem Nailaer Revier zu verständigen und brauchbaren Bergleuten auszubilden,

b) ihm von Kindheit an Liebe für unser Metier und bergmännisches Ehrgefühl einzuflößen.

2. Der erste Zweck wird dadurch erreicht, daß ihnen von allen physischen Gegenständen, mit denen sie als Bergleute zu tun haben, und von den Verhältnissen, in die sie als Bürger treten, die einfachsten und deutlichsten Begriffe beigebracht werden. Was das Praktische des Metiers betrifft, so müssen wohl die Gründe angegeben werden, warum man so oder so verfährt, — das Verfahren selbst, die Handgriffe müssen aber schlechterdings kein Objekt der mündlichen Unterweisung sein, weil dadurch der Sinn für das Praktische geschwächt wird und leicht die Meinung entsteht, man lerne in der Bergschule Zimmern, Bohren, Schießen wie in der Grube. Letzteres ist ein Hauptpunkt in der Erziehung des gemeinen Bergvolks.

3. Liebe zum Metier braucht nicht direkt gepredigt zu werden. Man liebt jede Sache, die man nach Gründen kennt, die man mit Wichtigkeit behandeln sieht. Auch wirken die Absonderungen der Bergjugend von den anderen Kindern, öffentliche Prüfungen und Geschenke für die fleißigen wohltätig genug auf das Ganze.

4. Die Zahl der Bergschüler erstreckt sich gegenwärtig bereits auf etliche 40. Sie haben sich durch freiwillige Subskription dazu gemeldet, gewissermaßen gedrängt. Kein Knabe unter 12 Jahren, der nicht vorher die Dorfschule besucht hat, wird als Bergschüler aufgenommen. Dagegen steht das Institut jedem Knecht und Lehrhäuer offen, und ich sehe mit Freuden Männer von 24—26 Jahren es fleißig besuchen. Ich habe bisher absichtlich allen Zwang vermieden, um die Sache nicht gehässig zu machen. Künftig müssen die Steiger dafür einstehen, daß

alle Bergjungen die Bergschule besuchen und das kgl. Oberbergdepartement soll dann auch jährlich eine Liste der Schüler erhalten.

5. Um mit der Dorfschule in keine Kollision zu kommen, und damit nicht die falsche Idee entstehe, als mache die Bergschule jene entbehrlich, so wird dieselbe Mittwochs und Sonnabends nach Mittag gehalten; damit den armen Einwohnern die Kinder nicht der Arbeit entzogen werden (ein Haupthindernis so mancher Schulanstalt), so ist die Bergschule eine bloße Winterschule, die am 9. November anfängt und bis in den Mai fortdauert.

6. Das verschiedene Alter und die verschiedenen Fähigkeiten der Bergjungen und Knechte haben Abteilungen in 2 Klassen notwendig gemacht. Der Unterricht für die kleineren ist von 1—4 Uhr, für die größeren von 6—9. Die Lernbegierde der letzteren und der gute Wille des Lehrers ist bisher so groß, daß ich die Schule schon bis 11 Uhr nachts habe fortsetzen lassen, ohne irgendein Mißvergnügen zu bemerken.

7. Die Objekte des Unterrichts sind in diesem Institute mannigfaltiger als in andern Bergschulen.

a) Schön- und Rechtschreiben. Ich habe schon saubere Vorschriften in Bayreuth schreiben und auf Pappe ziehen lassen. Sie enthalten in kurzen Aphorismen alles, was ein gemeiner Bergmann zu wissen braucht, von Gebirgskunde, vom Kompaß, dem Vorkommen der Erze, den vaterländischen Gesetzen, Landesbeschreibung. Sie haben den Zweck, den Knaben nicht nur beim Schreiben nützlich und angenehm zu beschäftigen, sondern ihm etwas mit nach Haus zu geben, was er dort wiederholen kann. Das letztere ist sehr wichtig, weil es noch schlechterdings kein Lehrbuch für gemeine Bergschulen gibt und die vorhandenen unvollkommen und ohne dies zu teuer sind. Da es überaus schwer ist, solche Vorschriften zusammenzusetzen, so sind davon noch nicht so viele vorhanden, als ich wünsche. Im Rechtschreiben werden die Knaben durch Diktieren geübt.

b) Bergmännisches Rechnen, — alles in angewandten Zahlen und mit Beispielen aus unserm Revier. Dazu etwas vom Kompaß, vom Streichen und Fallen, wie man bei Tag und

sternheller Nacht den Norden sucht und die Stunden der Gänge aus dem Kopf ohne Kompaß angibt; andre Aufgaben aus dem bürgerlichen Leben, die Breite der Bretter aus dem Umfang des Blocks zu finden, den Inhalt eines Feldes nach Tagwerken abzuschreiten u. s. w.

c) Allgemeine Kenntnis der Erde, bes. Gebirgslehre, — von dem festen Boden, dem Meere, den Wolken, dem Ursprung der Flüsse und Grubenwasser, den Wettern, den Gebirgen, welche keine Erze führen, von den Wünschelruten, von den Lagerstätten der Erze, von Gängen, Flötzen und Stockwerken u. s. w. — Hierbei werden auch deutliche von mir bestimmte Muster der gemeinsten Erze und anderer nutzbarer Fossilien vorgezeigt. Sie sind wenigstens 6—8 Zoll lang. Ich habe sie teils aus Sachsen kommen lassen, teils hier gesammelt.

d) Vaterländische Gesetze und Observanz. — Gewerkeverfassung in den fränk. Fürstentümern, Rechte und Pflichten gegen das Bergamt, Lehre vom Abtrag, Stollgerechtigkeit u. s. w. Nichts erscheint mir wichtiger als diese Kenntnis, um Einigkeit in einer Gegend herzustellen, wo Streitsucht nur eine Folge der Unwissenheit ist.

e) Geschichte des vaterländischen Bergbaus, welche Erze jetzt, welche sonst brachen, genaue Aufzählung der Örter, wo sie brachen. Produkte des Bodens, Beschreibung des Fichtelgebirges, warum es keine Salzquellen am Ochsenkopf gibt. Solche Notizen vermehren die Liebe zum Vaterlande, die überdies noch immer ein schöner Zug in dem Charakter der hiesigen Einwohner ist.

8. Alle 14 Tage werden die Schüler examiniert, was sie bisher haben lernen sollen. Ein öffentliches Examen wünsche ich alle Jahre im Frühjahr anzustellen, bei dem die fleißigsten Knaben beschenkt würden mit einem Grubenkittel, dem Not- und Hilfsbüchlein u. s. w.

9. Bei einer Lehranstalt ist die Zweckmäßigkeit der inneren Einrichtung ein wesentliches Moment. In dieser Hinsicht bin ich daher so sorgfältig als möglich gewesen. Die Kinder dürfen z. B. dem Lehrer nicht den Rücken zukehren, sich nicht ansehen u. dgl., alles dies stört die Aufmerksamkeit. Die Bergschule wird in dem sehr geräumigen, lichten Zimmer des Georg

Heinrich Spörl[1]) gehalten. Ich habe Bänke, wie in den Göttinger Auditorien vorrichten lassen, wo der Rücken der einen am Pult der andern ist. Zwischen zwei und zwei Knaben steht immer ein Licht.

Da es schlechterdings kein Lehrbuch gibt, welches für gemeine Bergjungen faßlich genug wäre, um daraus zu unterrichten, so habe ich mich sogleich entschlossen, selbst Hand ans Werk zu legen und nach den sub 7 enthaltenen Sätzen fünferlei Anweisungen auszuarbeiten. So schwer ein solches Unternehmen ist und so unvollkommen ich es auch ausführen würde, so hielt ich es doch für Pflicht, nichts unversucht zu lassen. Ich nehme mir die Freiheit Einem Hochlöbl. Kgl. Oberbergdepartement einige Proben meiner Arbeit vorzulegen mit der gehorsamsten Bitte, sie mir mit Bemerkungen zurückzuschicken:

1. Wie die Gänge fallen und streichen,
2. Von der Beschaffenheit unserer Erde überhaupt,
3. Wie die Erze brechen,
4. Proben meiner Vorschriften.

So ist dermalen die Lage des Instituts, das erst seit kaum 4 Monaten existiert. Es ist ein bloßer roher Versuch. Auch habe ich es vielleicht mehr geschildert, wie es sein sollte, als wie es auf dem Wege ist zu werden. Fünffacher Unterricht wird freilich schon erteilt, aber noch nicht regelmäßig, weil die Anweisungen noch fehlen, auch bei meinen andern Geschäften (so gern ich mich auch der Sache unterziehe) erst gegen den nächsten Winter fertig sein können. Bis dahin helfen wir uns durch Auszüge aus älteren Schriften, aus Lampes bergmännischem Rechenbuch, dem Freyberger bergmännischen Kalender, Mitterpachers physikalischer Erdbeschreibung, Geylers physikalischem Wörterbuch, dem Art. vom Bergbau, Dingelstädt von der Zimmerung, Gmelins Geschichte des deutschen Bergbaus u. s. w.

Hält es Ein Hochlöbl. kgl. Oberbergdepartement für ratsam, den Fortgang des Instituts auf kgl. Kosten zu wagen, so übergebe ich diesen kleinen Anfang gern der öffentlichen Direktion. Bücher, Vorschriften, Fossilien fordere ich nicht wieder. Was ich gehorsamst erstattet bitte, sind bloß:

---

[1]) † 30. I. 1830, 66 Jahre alt.

14 Flor 8 kr für Schreinerarbeit
2 Flor 10 kr für Buchbinderarbeit,

wofür die Beläge akkludiert sind. Bei den vielen Arbeiten, die der junge Schulmeister Spörl bisher mit so vielen Knaben gehabt, ist eine Remuneration von jährlich 40 Flor. fränkisch und 2 Klafter Brennholz, gewiß sehr mäßig. Ich wage es daher ganz gehorsamst darauf anzutragen:

dem Georg Heinrich Spörl wegen seiner bisherigen rühmlichst bewiesenen Tätigkeit den Titel „Lehrer bei der kgl. freien Bergschule zu Steben" beizulegen und ihm alljährlich 40 Gulden Fränk. samt 2 Klafter Brennholz dergestalt zu dekretieren, daß selbige ihm bereits für das verflossene Etatsjahr 1793/94 (laut Tit. VI des Nailaer Stücketats) bis 1. Juni 1794 gezahlt werden.

Die sämtlichen Kosten, welche die Bergschule im laufenden Etatsjahr verursacht, betragen demnach:

14 Fl 8 kr für Schreinerarbeit
2 Fl 10 kr für Buchbinderarbeit
40 Fl — Besoldung für den Lehrer
56 Fl 18 kr und 2 Klafter Holz,

wovon 50 fl. laut Tit. VI, der Rest aus dem Fond ad extraord. des Stücketats gezahlt werden können.

Noch möchte ich gehorsamst darauf antragen, daß dem Bergschullehrer Spörl in dem Dekret gesagt würde:

man wolle seine förmliche Instruktion noch bis zum Herbste ausgesetzt sein lassen, weil dann erst die Bergschule ihre völlige Einrichtung erhielte.

Humboldt.

Der vorstehende Bericht wurde im Jahre 1866 zum 97. Jahrestag der Geburt des großen Forschers durch Löwenberg in einer Tageszeitung veröffentlicht. Er kam dem Verfasser dieser Zeilen nur in Form eines Ausschnittes unter die Hände. Das ursprüngliche Dokument war nicht mehr aufzufinden, ebensowenig die Belehrungen, welche Humboldt für seine Stebener Freischule zusammengestellt hat. Dagegen verschafften die diesbezüglichen Nachforschungen einige Briefe aus dem Jahre 1795, die hier anhangsweise folgen, denn sie geben

einen Einblick, wie anregend Humboldts Einfluß auf seine Umgebung gewirkt hat. Herrn Bürgermeister Rockelmann in Steben, der mir diese Briefe leihweise überließ, sei an dieser Stelle bestens gedankt.

Bergmeister Killinger in Goldkronach an den Hofrat Strauch in Schleiz.

Goldkronach, den 28. März 1795

Wohlgeborner Herr,

Hochzuverehrender Herr Hofrat & Berg-Direktor,

des regierenden Herrn Grafen zu Schleiz, Hochgräfl. Excellenz Ansuchen an unsern Oberbergmeister Herrn v. Humboldt gemäfs, Höchstdenselben einen Bergofficianten hiesiger Fürstentümer zu schicken, welcher ein Gutachten über die Schmelzwürdigkeit der Schleizer Kupfererze abgeben soll, habe die Ehre Ew. Wohlgeboren gehorsamst zu benachrichtigen, dafs ich vom Herrn Oberbergmeister von Humboldt die Anfrage bekommen, ob ich mich diesem Geschäfte unterziehen wollte, worein ich auch sogleich willigte. So sehr ich nun auch wünschte, diesen Auftrag vor Ostern erfüllen zu können, so hielt mich doch die Aufbereitung und Untersuchung der Schmelzwürdigkeit der Fürstenzecher Gold- und Silbererze hiesiger Revier länger auf, als ich vermutete, wodurch ich also erst im Stande bin, den Tag nach denen Osterfeiertagen, als den 8ten April von hier abzureisen und den 9ten in Schleiz einzutreffen. Indes habe die Ehre mit der ausgezeichnetsten Hochachtung zu verharren

Euer Wohlgeboren

gehorsamster Diener

Fr. Killinger.

A. v. Humboldt an den Hofrat Strauch in Schleiz.

Sr. Wohlgeboren
dem Herrn Hofrat Strauch in Schleiz.

Bayreuth, den 15. Juni 1795

Wohlgeborener Herr,

Hochgeehrtester Herr Hofrat,

Es ist mir eine lebhafte Freude gewesen, zu sehen, dafs des Reg. Herrn Reichsgrafen Excellenz sowohl, als Ew. Wohlgeboren

mir Ihre Zufriedenheit über die Sendung des Herrn Killinger bezeugt haben. Je wichtiger Ihr Bergbau mir zu sein scheint, desto behutsamer mufs man freilich auch in der Anlage einer Hütte sein. Ob ich gleich überzeugt bin, dafs Herr Killinger nach seinen gründlichen Gemisch-kenntnissen Ihnen wichtige Aufschlüsse über die Zugutmachung Ihrer Erze geben wird, so bin ich doch unparteiisch genug, selbst in Ihren Vorschlag, ein auswärtiges Hüttenamt zu befragen, einzugehen. Ich schlage Ihnen dazu das K. Pr. Oberbergamt zu Stolzenburg vor, welches Ihren Wunsch gern befriedigen wird, und da ich das Glück habe, mit einigen Gliedern desselben, dem Herrn Oberbergrat Ruckling, dem Herrn Bergrat und Oberbergmeister Gerhardt in Verbindung zu stehen, so wird das Beilegen dieser Zeilen Ihnen zur Empfehlung dienen. Ich darf Ew. Wohlgeboren nicht erinnern, dem Kgl. Oberbergamt hauptsächlich Erzsorten beizulegen, nach deren Natur auf den Schmelzprozefs im Gestein geschlossen werden kann.

Der Bericht des Fleischer selbst ist unter aller Kritik und macht mir selbst von seinen praktischen Kenntnissen, zu denen doch immer Deutlichkeit und Klarheit der Ideen gehört, wenig Zutrauen. Er ist recht getreu aus Schlüters Hüttenbuch zusammengeschrieben und nirgends auf kleine Proben, auf die Quantität der Erze, auf die zu rechnen ist, auf ihre Schmelzbarkeit Rücksicht genommen. Von darren Saigern und Garmachen finde ich gar nichts und das Saigern mufs doch in einem Ofen geschehen. Aber es gibt Menschen, die besser handeln als schreiben. Ich wünsche, dafs Herr Fleischer von dieser Art sei. Ohne Überschläge aber geht man in Betrieben nirgends sicher. Ich bin in diesen Tagen, da ich eben von der Generalbesehung der Wunsiedler Revier zurückkomme, und wir mit der Goldkronacher Amalgamation beschäftigt sind, so zerstreut, dafs ich hier schliefsen mufs.

Ich bitte Euer Wohlgeboren, mich dem Herrn Grafen untertänig zu empfehlen und bin mit ausgezeichneter Hochachtung

Euer Wohlgeboren

gehorsamster

Humboldt.

Bergmeister Killinger in Goldkronach an Hofrat Strauch in Schleiz.

Goldkronach, den 25. Juni 1795

Wohlgeborener Herr,

Insonders hochzuehrender Herr Hofrat und Bergdirektor,

Ew. Wohlgeboren drücken sich vollkommen passend aus, wenn dieselben sagen, dafs sich bei der zurückfolgenden Arbeit von Fl[eischer] nichts besseres erwarten läfst. Indessen zweifle ebensosehr, denn sonst würde er in seiner ohnedies möglichst schlechten Arbeit doch das Saigern der Kupfererze und das Abtreiben nicht gänzlich übergangen haben; auch ist mir unbegreiflich, wie dieser Mann die Bearbeitung gewisser Erze bestimmen will, deren Gehalt er noch nicht einmal kennt und als Hüttenmann nicht einmal selbst probieren kann. So lange Herr Fleischer dem künftigen Betrieb der Hütte vorstehen soll, erscheinen mir alle Anmerkungen überflüssig, weil — soviel ich für mich überzeugt bin — er solchen nicht versteht, und nie Kupfererze hat schmelzen sehen, am wenigsten selbst geschmolzen hat, daher auch die Anmerkungen nicht verstehen kann. Ich fürchte daher sehr, dafs selbst der Bergbau — des guten Ausfalls der Proben ohngeachtet — unter einem schlechten Hüttenbetrieb leiden möchte. Mein Rat wäre der, dafs Euer Wohlgeboren suchten einen Kupfer- und Silberhüttenmann, vielleicht aus Preusischen Landen zu bekommen, deren es auf verschiedenen Hütten doch immer geschickte mitunter gibt, die gerne weiter zu kommen wünschen. Bevor die Hütte vollendet wird, scheint es mir doch wohl notwendiger zu sein, zuvor das Pochwerk zu bauen, oder hat Herr Fleischer vielleicht gar Lust, die Erze, wie sie aus der Erde kommen und ohne alle Aufbereitung zu verschmelzen?

Mein Bericht über die Schleizer Revier ist vollendet und werde ihn ehester Tage an Herrn Oberbergrat v. Humboldt schicken. Meine zeitherige Reise mit Herrn v. H[umboldt], dessen baldiger Weggang von hier, die neu anzufertigenden Rechnungen und Betriebspläne und dergl. Veränderungen waren Ursache, dafs ich mein Gutachten nicht ehender als jetzt vollenden konnte, weshalb ich recht sehr um Verzeihung bitte. Beifolgender Bericht von Herrn v. H[umboldt] wird auch dessen Gutachten enthalten. Hätte Fleischer zum wenigsten nur Schlüters Hüttenwesen nach-

gelesen, so würde er sich doch, ob er gleich alt ist, noch mancherlei Rats daraus erholt haben. Dem regierenden Herrn Grafen und Ihro Durchlaucht bitte gehorsamst, mich untertänigst zu empfehlen, ingleichen auch dero Frau Gemahlin und werten Familie meine gehorsamste Empfehlung abzustatten. Denenselben aber habe die Ehre zu versichern, dafs ich mit besonderer Hochachtung verharre

Euer Wohlgeboren ergebenster Diener

Fr. Killinger.

A. v. Humboldt an Hofrat Strauch in Schleiz.

Bayreuth, 20. Nov. 1795

Die freundschaftliche Gewogenheit, mit der Ew. Wohlgeboren mir bereits mehrmals geschrieben, läfst mich hoffen, dafs Sie und des Herrn Grafen Excellenz es mir verzeihen, wenn ich es wage, Ihnen einen meiner Freunde, Herrn Freiesleben aus Freyberg zu empfehlen.

Ich habe mit diesem erfahrenen und gelehrten Bergmann eine Reise durch die Schweiz gemacht und er wünscht auf seiner Reise nach dem Erzgebirge Ihre schönen Schleizer Gruben besehen zu dürfen.

Ich bin stolz genug zu glauben, dafs meine Fürsprache ihm bei Ihnen nützlich und dafs Sie ihm gern Gelegenheit verschaffen werden, sich seinen Schleizer Aufenthalt nützlich zu machen.

Darf ich Sie um die Gewogenheit bitten, mich dem Herrn Reichsgrafen Excellenz untertänigst zu empfehlen und von den Gesinnungen der dankbarsten Hochachtung überzeugt zu sein, mit denen ich verharre

Ew. Wohlgeboren

gehorsamster
Humboldt
K. Pr. Oberbergrat.

In dem jüngst erschienenen trefflichen Werk Hartungs „Hardenberg und die preußische Verwaltung in Ansbach-Bayreuth von 1792—1806“ finden sich Seite 236—238 weitere Angaben über die Verwaltung der Bergwerke in jenen Jahren, die ich bei späterer Gelegenheit vielleicht ergänzen kann.

Ursachen und Bekämpfung der Säuglingssterblichkeit.

Akademische Antrittsrede
gehalten am 7. Dezember 1907.

Von Friedrich Jamin.

M. H.! Zweifach ist in unseren Tagen die Aufgabe des Arztes. Er soll, wie es immer war, dem einzelnen auf seinen Wunsch Rat und Hilfe bringen. Diese individuelle Seite der ärztlichen Tätigkeit überwiegt bei weitem, besonders in manchen spezialistischen Disziplinen mit ihren sicht- und greifbaren Erfolgen. Ihr steht gegenüber die generelle Pflicht des Arztes, dafür Sorge zu tragen und unablässig daran zu arbeiten, daß die Fortschritte wissenschaftlicher Forschung der Gesamtbevölkerung — ob sie es wünscht oder nicht — in der Gesundheitspflege und in der Krankenfürsorge zu gute kommen. Doch bieten sich da dem ärztlichen Wirken nicht selten große Schwierigkeiten und unüberwindlich scheinende Hindernisse. Vielfach gilt es, alteingewurzelte Vorurteile in allen Schichten der Bevölkerung zu überwinden und Meinungen entgegenzutreten, die um so energischer verfochten werden, als sie sich auf frühere ärztliche Irrtümer stützen können. Und doch stammen diese aus einer längst überwundenen Periode, in der in der Medizin auf Spekulationen begründete Vermutungen noch gleichbedeutend gelten durften mit den Ergebnissen einer nüchternen und kritischen Naturbeobachtung. Dank des allseitigen Fortbildungseifers und der stetig sich vergrößernden Aussaat akademischer und praktischer Belehrung brauchen wir freilich nicht mehr wie der Jenenser Professor Baldinger am Ausgang des 18. Jahrhunderts zu klagen, daß es „zum Erstaunen noch eine Menge solcher Ärzte“ gebe, wie sie um 200 Jahre

früher waren. Sorgt doch schon die Tagespresse dafür, daß jeder bemerkenswerte Fortschritt wissenschaftlicher Erkenntnis und technischer Fertigkeit in der Medizin auch der Laienwelt rasch — oft nur zu früh — bekannt wird. Aber mit der wachsenden Zahl der Arbeiter und mit der Verbesserung der Forschungsmethoden, der immer innigeren Verknüpfung nicht rastender Kräfte in allen wissenschaftlich hochstrebenden Ländern ist das Tempo der Entwicklung ein schnelleres und damit der Wechsel der Meinungen häufiger geworden. So mag es berechtigt erscheinen, wenn der ärztliche Praktiker und mit ihm der verständige feinfühlige Laie, die nicht in der Lage sind, selbst mit prüfender Hand jedem Fortschritt nachzutasten, mit einem gewissen Mißtrauen den Neuerungen gegenüber stehen und auf die Erhaltung dessen bedacht sind, was ihnen als sicherer Erfahrungsschatz dünkt. Wohl ist solches Verhalten besser als ein kritikloses Vorwärtsstürmen; doch dürfen wir nicht vergessen, daß recht häufig die eingesessenen Anschauungen vor den sogen. modernen wirklich nichts mehr voraus haben, als ihr ehrwürdiges Alter.

Und es gibt für die öffentliche Gesundheitspflege und für die Krankenfürsorge Epochen, in denen auf der einen Seite die Not eine unerträgliche Höhe erreicht, auf der anderen Seite die Forschung so klar uns die Wege zur Abhilfe gewiesen und die Hilfsmittel dazu so blank und brauchbar bereit gestellt hat, daß Kritik und Zurückhaltung nur mehr Hemmung und Aufenthalt bedeuten, und daß es Zeit wird, mit allen Kräften die praktische Arbeit aufzunehmen, ein jeder an seinem Posten, die Gebildeten ohne Ausnahme, die Ärzte voran!

Solche Arbeit hat ungeahnte Erfolge gebracht in der Wundbehandlung, in der Bekämpfung der übertragbaren Krankheiten, in der zielbewußten Verwertung der natürlichen Heilkräfte des menschlichen Organismus. Einen erfreulichen Beweis für diese Erfolge dürfen wir im Deutschen Reiche in dem wesentlichen Rückgang der Sterbeziffer seit den 70er Jahren erblicken. Sie werden größer und schöner noch werden, je weitere Kreise der Bevölkerung sich zur Mitarbeit und für die notwendigen Maßnahmen der Krankheitsverhütung werden gewinnen lassen. Auf ein ähnliches Feld voraussichtlich fruchtbarer Betätigung wissenschaftlicher Überzeugung will ich Sie heute führen, das

sich eröffnet in den beklagenswerten Zuständen der Gesundheitspflege der kleinen Kinder, in der Bekämpfung der enorm hohen Säuglingssterblichkeit!

Wenn ich Sie bei dieser Gelegenheit dazu aufrufen will, vereint mit den in unserem Vaterland gerade in den letzten Jahren wach gewordenen Bestrebungen auf diesem Gebiet an die Erwägung zweckentsprechender Maßnahmen heranzutreten, so wird es zunächst meine Aufgabe sein, den Schaden zu beleuchten, den es zu beseitigen gilt. Weitaus die beste Belehrung freilich gibt ein Einblick in die Verhältnisse der Säuglingspflege in den unbemittelten Bevölkerungsschichten und ein Vergleich dessen, was wirklich für die hilfsbedürftigen Kleinsten geschieht, mit dem, was nur nach allgemein hygienischen Grundsätzen für sie geschehen sollte. Richtige Vergleiche wird aber auch da nur der anstellen können, der mit den Bedürfnissen der Säuglinge mehr als nur durch Familientradition vertraut ist. Demjenigen aber, dem die Gewinnung persönlicher Erfahrung auf diesem Gebiet versagt bleibt, wird trotz aller Bedenken gegen die Beweiskraft der Zahlen das statistische Material zu denken geben, das wir den Erhebungen unserer Sanitätsbehörden, besonders des kais. Reichsgesundheitsamtes, und zahlreichen mühevollen Einzelforschungen verdanken.

Daraus ersehen wir, daß bis in die letzten Jahre fast regelmäßig im Deutschen Reich von 100 lebendgeborenen Kindern schon im ersten Lebensjahr wieder rund 20, also ein Fünftel gestorben ist. Mehr als ein Drittel aller Sterbefälle überhaupt betrifft Kinder unter einem Jahre.

Daß es aber keineswegs etwa so sein muß, lehrt ein Vergleich mit anderen Ländern, in denen die sozialen und Rassenverhältnisse kaum besser sind als bei uns, wohl aber erfahrungsgemäß die Säuglingspflege rationeller und vorsichtiger gehandhabt wird. So finden wir in Frankreich eine Säuglingsmortalität von 16%, in England 14%, in Schweden 10% der Lebendgeborenen, in Irland und Norwegen noch geringere Zahlen, und nur Rußland mit 29% und Österreich mit 25% haben den traurigen Vorrang vor Deutschland.

Ganz besonders ungünstige Verhältnisse zeigen sich aber, wenn wir die Säuglingssterblichkeit in unserer engeren Heimat, in bayerischen Landen betrachten. Bayern steht schon mit der

durchschnittlichen Kindersterblichkeit von 26—28 % neben Sachsen auch in den letzten Jahren noch an der Spitze der deutschen Bundesstaaten. Aus einzelnen Gebieten Ober- und Niederbayerns wird von über 40 % Mortalität im ersten Lebensjahr und damit von der größten bisher überhaupt bekannt gewordenen Säuglingsmortalität berichtet. Dort geht also bei einer keineswegs den Durchschnitt überragenden Geburtenzahl fast die Hälfte der Kinder in den ersten Lebensmonaten wieder zugrunde. Nur eine minimale Besserung ist darin während der allerletzten Jahre eingetreten.

Am günstigsten stehen die Sterblichkeitsziffern mit etwas unter 20 % noch in der Pfalz, in Oberfranken und Unterfranken; in Mittelfranken haben wir auch in den letzten Jahren noch rund ein Viertel der Lebendgeborenen im Säuglingsalter verloren. Was im besonderen die Stadt Erlangen betrifft, so ist hier die Beurteilung der Säuglingssterblichkeit in ihrer wahren Bedeutung für die Stadtbewohner erschwert durch die verhältnismäßig große Zahl von Geburten ortsfremder Kinder in der Entbindungsanstalt der hiesigen Frauenklinik, die ca. ein Drittel der Geburten in Erlangen ausmacht. Berücksichtigt man bei der Berechnung nur die Gesamtzahl der Geburten, so ergibt sich für die Stadt Erlangen, ganz abweichend von den übrigen mittelfränkischen Orten, ein auffällig günstiger Prozentsatz der frühen Sterbefälle mit 12—15 %. Zieht man aber die Zahl jener Kinder ab, die bald nach der Geburt die Stadt wieder verlassen, so zeigt sich, daß auch in Erlangen immerhin noch etwa ein Fünftel der Kinder der Säuglingsmortalität verfällt.

Ganz abgesehen davon, daß wir keinen Grund haben, für die Bezirke höchster Säuglingssterblichkeit eine Minderwertigkeit der Rasse anzunehmen, geht aus weiteren statistischen Nachweisen klar hervor, daß äußere Umstände viel mehr als innere Veranlagung der Kinder die hohe Mortalität in der ersten Lebenszeit herbeiführen: so sind bekannt die Steigerung der Kindersterblichkeit in den Sommermonaten und die sehr viel höheren Sterbeziffern der unehelichen Kinder und der Kinder der Armen. Ferner ist es beachtenswert, daß gerade in den am schwersten betroffenen Ämtern bei der Pflege gesunder und selbst kranker Kinder fast durchwegs auf ärztlichen Beirat verzichtet wird. Größer als auf dem Lande ist in den Groß-

städten die Zahl der früh zugrunde gehenden Kinder, wenn auch dank der zuerst in den größten Gemeinden einsetzenden öffentlichen Fürsorge noch am deutlichsten in dieser Differenz allmählich eine Verschiebung zugunsten der Großstädte zu beobachten ist. Größte Bedeutung kommt den Ergebnissen der dankenswerten Untersuchungen Boeckhs und Westergaards zu, die an der Hand der Berliner Statistik die — fast möchte man sagen selbstverständlicherweise — sehr erheblich geringere Sterblichkeit der Brustkinder im Vergleich zu den künstlich ernährten Kindern nachweisen konnten.

Würdigt man so die Statistik der Säuglingsmortalität, so könnte man fragen, ob denn nun wirklich diese hohe Sterblichkeit eine nationale und soziale Gefahr bedeutet! Wissen wir doch, daß bei uns in Deutschland im Gegensatz zu der ungünstigen Lage Frankreichs der Geburtenüberschuß über die Zahl der Verstorbenen mit über 1 % der Bevölkerung dennoch ein sehr erfreulicher, auch trotz einer geringen Abnahme der Geburtenzahl und dank der Verminderung der Gesamtsterbeziffer in den letzten Jahren immer noch ansteigender ist? Müssen wir wirklich die Dezimierung der schwächlichen Säuglinge so lebhaft bedauern und sie einzudämmen suchen, wenn wir sehen, daß die Bevölkerungszahl stetig wächst? Es ist für den Arzt nicht schwer, darauf die richtige Antwort zu finden! Wo Menschenleben bedroht sind, da ist es unsere Pflicht, helfend und schützend einzugreifen, selbst dann, wenn wir nicht voraussagen können, ob das gerettete Leben für die Gesellschaft noch nützlich werden kann. Haben wir aber schon kein Recht, selbst in scheinbar verzweifelten Fällen nach der Brauchbarkeit der bedrohten Menschen zu fragen, wie viel weniger steht uns das zu, wenn wir, wie es bei den kleinen Kindern tatsächlich der Fall ist, gar nicht ahnen können, was aus den Verlorenen noch werden könnte; wenn wir schon aus der Massenzahl der Opfer schließen können, daß darunter mit den Schwächlingen auch die Kräftigen und Besten fallen müssen.

Und weiter — wir wollen ja nicht nur die Mortalität bekämpfen! Die Mängel und Fehler sollen aufgedeckt und beseitigt werden, die eine derartige Mortalität unter einer gesunden Bevölkerung ermöglichen können, die außer den Todesopfern wohl noch viel mehr Opfer an Gesundheit und Widerstands-

fähigkeit unter den Überlebenden fordern. Dazu gehören alle die Torheiten und Fehlgriffe, mit denen die Mütter geplagt und die kleinen Kinder gequält werden, alle die Umstände, die bei den Überlebenden so häufig Anlaß und Grundlage werden für jahrelanges Siechtum, für Krankheitsnot und Krüppelelend. All das sind Faktoren, für die wir in Ermangelung einer genaueren Krankheitsstatistik kaum einen schärferen Maßstab haben als eben die Säuglingsmortalität.

Mit dem, was wir zur Bekämpfung der Säuglingssterblichkeit tun, wird neben der Rettung vieler unschuldiger Opfer unzweckmäßiger Kinderpflege gleichzeitig überhaupt erst die Anregung gegeben zu einer vernünftigen Gesundheitspflege der kleinen Kinder. Das kann man auch auf einen weiteren Einwand entgegnen, der wie der erwähnte vielleicht nicht oft laut ausgesprochen, aber wohl öfters im Stillen von denen erwogen wird, die gern bei derartigen Bestrebungen beiseite bleiben wollen: das ist die Meinung, daß die hohe Kindersterblichkeit nur eine zweckmäßige Auslese im Kampfe ums Dasein darstelle, mit dem Endzweck, ein um so kräftigeres und widerstandsfähigeres Geschlecht der Erwachsenen heranzuziehen.

Mit Recht ist Gruber unter anderen aufs schärfste dieser verkehrten Anwendung darwinistischer Theorien entgegengetreten, die uns glauben machen will, daß die kräftigen und widerstandsfähigen Kinder mangelhafter Pflege, verfehlter Ernährung und den durch Ansteckung drohenden Gefahren trotzen, während die schwächeren dabei zugrunde gehen. So sollte eine Auswahl der Tüchtigsten zur Fortpflanzung, ein Schutz der Rasse vor Entartung gewährleistet werden.

Könnte die Säuglingssterblichkeit wirklich in diesem Sinne unter den kleinen Kindern eine Auslese treffen, dann müßte man erwarten, daß die Sterblichkeit in den späteren Kinderjahren und im reiferen Alter in jenen Gegenden und in jenen Bevölkerungsschichten eine merklich geringere wäre, wo sich der Tod unter den Säuglingen schon die meisten Opfer geholt hat. Das ist aber keineswegs der Fall. Gerade in den durch hohe Säuglingssterblichkeit berüchtigten Gegenden, wie in manchen Bezirken des rechtsrheinischen Bayerns ist auch die Sterblichkeit des arbeitsfähigen Mannesalters eine besonders hohe. Die Minderbemittelten stellen ebensogut zur Säuglings-

mortalität wie zur Sterblichkeit der Kindheit und der späteren Altersperioden das größte Kontingent. Die Großstädte verlieren nicht nur im ersten Lebensjahr, sondern auch im reifen Alter verhältnismäßig die meisten Bewohner. Ermessen wir endlich die Volksgesundheit an dem Maß der Militärdiensttauglichkeit, so können wir immer wieder den Nachweis führen, daß die Landbezirke mit verhältnismäßig geringer Kindersterblichkeit eine größere Zahl zum Heeresdienst tauglicher Rekruten zu stellen vermögen als die Großstäde. Um nur ein Beispiel anzuführen, sei erwähnt, daß gerade in der bayerischen Rheinpfalz mit der kleinsten Säuglingsmortalität in Bayern auch stets die kleinste Zahl der zum Militärdienst Untauglichen zu finden ist. Nicht nur bei uns, auch in außerdeutschen Ländern bestätigt sichs, daß fast immer gerade im Gegensatz zu den Erwartungen der angeführten Theorien günstige Sterblichkeitsziffern der höheren Altersklassen mit relativ geringer Kindersterblichkeit einhergehen. Es werden also bei guter Säuglingsfürsorge nicht mehr Schwächlinge erhalten als bei schlechter, wohl aber werden lebenskräftige Kinder durch die mangelhafte Fürsorge unnütz hinweggerafft, und diejenigen, die alle die Schädlichkeiten der ersten Lebensperioden überwunden haben, werden für ihr späteres Dasein noch nachteilg beeinflußt. Wenn man auch noch berücksichtigt, daß die in den heißen Monaten geborenen Kinder mit viel größerem Prozentsatz sich an der Mortalität beteiligen als die in den kalten Jahreszeiten geborenen, so kann man doch nicht mehr annehmen, daß die Unterliegenden entartet seien oder aus entarteten Familien stammen. Das gleiche gilt für die Unterschiede zwischen den Brustkindern und den künstlich ernährten Säuglingen, zumal sich die von Bunge vertretene Lehrmeinung von dem Rückgang der Stillfähigkeit durch Entartung, wie wir später sehen werden, nicht mehr aufrecht erhalten läßt.

Nicht nur die Sterblichkeit infolge schlechter Verpflegung und ungünstiger Ernährungsverhältnisse hängt größtenteils von äußeren Umständen und nicht von der angeborenen Widerstandsfähigkeit ab, auch die Sterblichkeit an Infektionskrankheiten untersteht äußeren Zufälligkeiten der Möglichkeit und Art der Ansteckung, der hygienischen Verhältnisse und wiederum der Ernährungsweise. Dabei sind aber die für die späteren Lebens-

zeiten gefährlichsten Infektionskrankheiten für die jüngsten Kinder nur von verhältnismäßig geringer Bedeutung: Mehr als ein Drittel aller Säuglinge stirbt an Magen- und Darmkrankheiten, nur ca. 2% an entzündlichen Krankheiten der Atmungsorgane, darunter auch Diphtherie und Krupp (3‰).

Man darf demnach als sicher behaupten, daß die hohe Säuglingsmortalität uns nicht von nützlicher und artfördernder Auslese spricht. Sie ist vor allem anderen der Ausdruck einer mit allem Nachdruck zu bekämpfenden Nachlässigkeit in der Pflege und Ernährung der Neugeborenen und Säuglinge.

Wer da Wandel und Besserung schaffen will, wird nach den Ursachen fragen müssen, die es bedingen, daß das Kind im ersten Lebensjahr ganz besonders schwer unter ungünstigen hygienischen Verhältnissen zu leiden hat. Im allgemeinen bekannt, werden sie doch vielfach nicht nur in schlecht unterrichteten Kreisen praktisch zum mindesten nicht in ihrer vollen Bedeutung gewürdigt. Jeder sieht, daß ein Säugling ein hilfloses, auf die mütterliche Fürsorge verwiesenes Wesen ist, aber nicht jeder beachtet es, daß die kleinen Kinder monatelang nach ihrem Eintritt ins Leben auch gegen scheinbar harmlose oder geringfügige Einwirkungen der umgebenden Welt in viel geringerem Grade widerstandsfähig sind als die Erwachsenen. Diese schützt vor der Mehrzahl der Beschädigungen die erstaunliche Resistenz der Körperbedeckung, der Haut. Gerade die Haut ist aber beim Säugling so zart und leicht verletzlich, daß sie durch die geringsten traumatischen Einflüsse, wie durch den Druck der Kleidung, schwer beschädigt werden kann und auch chemischen Einwirkungen, der Mazeration durch die Körpersekrete, der Benachteiligung durch eingreifende Reinigungsmittel, Puder und Salben leicht unterliegt. Viel mehr auch als beim Erwachsenen ist die Haut des Säuglings dem Eindringen von Krankheitskeimen zugänglich, wie die betrübenden Erfahrungen mit dem äußerst ansteckenden Pemphigus der Säuglinge, mit der hartnäckigen Furunkulose eindringlich lehren. So kommt es, daß es schon einer ganz besonders sorgsamen Pflege bedarf, wenn das Kind in den ersten Monaten ganz frei von Hautkrankheiten bleiben soll. Diese sind um so folgenschwerer, als die Haut des kleinen Kindes mit seiner im Vergleich zum Erwachsenen 2—3mal größeren Körperober-

fläche wichtige Funktionen im Energiehaushalt des Organismus zu leisten hat.

Wohl noch bedeutungsvoller ist beim Säugling die geringe Widerstandsfähigkeit der Schleimhäute, besonders der Atmungs- und Verdauungsorgane, die viel leichter als beim Erwachsenen zur Eingangspforte für Krankheitsstoffe werden. Rechnet man dazu, daß der Säugling, sobald er der Teilnahme an den Schutzstoffen des mütterlichen Blutes entbehren muß, auch nur in verhältnismäßig sehr geringem Grade die Fähigkeit besitzt, aus Eigenem Schutzstoffe gegen die von Krankheitserregern erzeugten Gifte und gegen die Infektionskeime selbst zu bilden, so wird es begreiflich, daß das Kind in den ersten Lebensmonaten als ein besonders günstiger Nährboden für pathogene Keime jeder Art durch jede Infektion im höchsten Grade gefährdet ist. Nur zu häufig schließt sich der Infektion der Nabelwunde oder an der Haut und den Schleimhäuten ohne die beim Erwachsenen und beim älteren Kinde gewohnten Zwischenstufen der Lymphgang- und Lymphdrüsenentzündung die verderbliche allgemein septische Erkrankung an.

Diese Minderwertigkeit wird nun oft noch gesteigert durch Störungen in der Ernährung. Ganz allgemein gesprochen gestaltet sich die Ernährung in den frühesten Lebensstadien deshalb besonders schwierig und ist so häufig der Anlaß zu Störungen und Krankheit, weil im Verhältnis zum Erwachsenen und zum heranwachsenden Kinde beim Säugling viel höhere Ansprüche an die Ernährung einer viel geringeren Anpassungsfähigkeit an die verschiedenen zur Verfügung stehenden Nährstoffe, einer schwächeren Verdauungsarbeit gegenüber stehen.

Die früher vielfach vertretene Meinung, daß das verhältnismäßig große Nahrungsbedürfnis der kleinen Kinder durch das rasche Wachstum in den ersten Monaten bedingt sei, läßt sich nach den vielseitigen und zielbewußten Untersuchungen Camerers, Rubners und Heubners nicht mehr ganz halten. Sie haben uns gelehrt, das Nahrungsbedürfnis des Säuglings nicht nur nach der chemisch-physiologischen Seite, sondern in Berücksichtigung des Kraftwechsels des Kindes zu betrachten. Die Bestimmung des Verbrennungswertes der Zufuhr und Ausfuhr, die Verwendung des Energiequotienten Heubners, d. h. des Kalorienbedarfs pro Kilo Körpergewicht, hat nicht nur theore-

tisch interessante Aufklärung in die Beobachtung gesunder und kranker Kinder gebracht, sondern auch praktisch brauchbare Anhaltspunkte für die Säuglingsernährung geboten. Bei Untersuchungen an Kindern in der 10. Lebenswoche fanden nun Heubner und Rubner, daß das Kind zwar pro Kilo Körpergewicht einen dreimal höheren Kalorienbedarf hat als ein Erwachsener, daß aber nur etwa 9 % der zugeführten Energie in Form des Anwuchses im kindlichen Körper zurückbleiben. Drängt sich angesichts solcher Beobachtungen die Annahme auf, daß die Ursache des relativ großen Nahrungsbedarfs in Besonderheiten des kindlichen Körpers zu suchen ist und nicht nur im Zuwachs, so findet sich dafür auch eine Erklärung, wenn man berücksichtigt, daß die in annähernd gleichem Verhältnis größere Hautoberfläche des Kindes durch die größere Wärmeabgabe auch den größeren Energieverbrauch bedingt. Auch konnte Rubner im exakten Versuch bei Hunden tatsächlich nachweisen, daß die Kohlensäureausscheidung verschiedener Tiere gleich groß war, berechnet auf die Einheit der Körperoberfläche, sehr ungleich dagegen bei Berechnung auf die Körpergewichtseinheit, mit anderen Worten, daß die relative Größe des Nahrungsbedarfs abhängig ist von der relativen Größe der Körperoberfläche.

Im Verhältnis zu dem durch die relativ große Körperoberfläche gesteigerten Energie- und Nahrungsbedarf und zu den durch den Zuwachs bedingten Erfordernissen machen sich beim gesunden Kinde die durch Verdauungsarbeit und Muskeltätigkeit gestellten Anforderungen nur wenig geltend. In den späteren Wochen, in denen das Kind beweglicher wird, treten sie um ein Geringes mehr hervor als in der ersten Lebenswoche, in der die in dieser Hinsicht vom Kinde geleistete Arbeit noch eine minimale ist. Sehr viel mehr und in einer für die Beurteilung des Kostmaßes sehr erschwerenden Weise machen sich die Faktoren der Darmtätigkeit und der Muskelunruhe aber geltend, wenn die Säuglinge infolge von unvorteilhafter Ernährung, Überlastung des Darms und Krankheitszuständen unruhiger werden und viel schreien und so auf anderem Wege zu einem größeren Stoffverbrauch und stärkerer Wasserverarmung kommen.

Die verschiedenartigen vom Verhalten des Erwachsenen abweichenden Ansprüche des Säuglings an die Ernährung in

bezug auf Erhaltung des Körperbestands, Zuwachs und Energieverbrauch im Wärmehaushalt bedingen auch ein besonders abgestimmtes Ausmaß der Nährstoffe, je nachdem sie, wie Eiweiß und Mineralstoffe, mehr dem Aufbau des Körpers oder als Energiespender und Ersatzstoffe, wie Fette, Kohlehydrate und Wasser, zu dienen haben. Entsprechend ist pro Kilo Körpergewicht der Eiweißbedarf des Säuglings nur recht wenig höher als der des Erwachsenen, während der Bedarf an Fett den fünffachen, an Wasser den vierfachen, an Kohlehydraten den doppelten Betrag der für den Erwachsenen gefundenen Werte einnimmt.

Bei all diesen großen Ansprüchen ist die Leistungsfähigkeit des Säuglings in der Vorbereitung der Nahrung im Verdauungstrakt, in deren Verarbeiten, Aufsaugen und Umbilden nur eine recht beschränkte, wenn auch frühzeitig der Darmkanal sogar in besonderer Länge mit allen zugehörigen Drüsenfunktionen ausgebildet ist. Das geht aus allen Beobachtungen an Säuglingen hervor, daß auch ein nur geringes Abgehen von der natürlichen Zusammensetzung und Beschaffenheit der Nahrung allzuleicht und fast sicher zu schweren und nachhaltigen Schädigungen der Gesundheit führt.

Demnach wird sich die Säuglingsfürsorge vor allem nach zwei Richtungen hin zu betätigen haben: im Schutze der Kinder vor Infektionen und in der Beschaffung einer der Schwäche und den großen Bedürfnissen des Säuglings angepaßten Ernährung.

Die Behütung vor Ansteckung wird, abgesehen von den im folgenden zu erwähnenden Infektionen des Verdauungskanals, am besten wahrgenommen durch eine nach den Regeln der Asepsis geleitete Säuglingspflege, wie sie in modernen Säuglingsanstalten gehandhabt wird und erlernt werden kann. Man geht kaum zu weit, wenn man verlangt, daß der Körper des Säuglings und besonders des Neugeborenen ebenso als ein Noli me tangere betrachtet werden soll wie vom Chirurgen eine frische Wunde oder eine offene Körperhöhle. Wenn auch nicht immer die Infektionsmöglichkeit eine so große ist wie in den Findelhäusern mit ihrer Ansammlung gesunder und kranker Kinder, die in der vorantiseptischen Zeit ähnlich große Opfer an septischen Erkrankungen forderten wie die Entbindungsanstalten, so bleiben doch die meisten Erwachsenen mit ihren Händen und mit der

Flora ihrer Mund- und Nasenrachenschleimhaut für den Säugling Krankheitsträger. Natürlich gilt das ganz besonders in Zeiten epidemischer Krankheiten; die Erfahrungen von der jüngst vergangenen Genickstarreepidemie geben dafür erschreckende Beispiele.

Darum ist die größte Reinlichkeit und die größte Zurückhaltung mit Zärtlichkeiten für alle geboten, die mit den kleinen Kindern in Berührung kommen müssen, während die übrigen den Körper des kleinen Kindes als ein unantastbares Heiligtum zu betrachten haben. Fernhaltung der Infektionserreger ist viel wichtiger als die Reinigung etwa der Mundhöhle des Säuglings, die mit Recht jetzt wegen der Gefahr einer Schleimhautverletzung und dadurch hervorgerufener hartnäckiger Mundkrankheiten verpönt wird. Aus gleichen Gründen ist es widersinnig, das Kind an den Gebrauch des sogen. Schnullers zu gewöhnen. Er kann auch bei sorgfältigster Behandlung unmöglich aseptisch, d. h. keimfrei gehalten werden und hat zudem noch den Nachteil, daß er die für die Saugarbeit so notwendige Muskulatur des Kindes unnütz und zur Unzeit ermüdet.

Für die Ernährung des Säuglings aber gibt es kein Mittel, das allen Ansprüchen an Keimfreiheit, an chemische Zusammensetzung und biologische Eigenschaften, an Qualität und Quantität so vollkommen entspricht als die Muttermilch. Sie führt dem Säugling zu, was er zu seiner Erhaltung, zu gedeihlichem Wachstum und für seine Arbeit und innere Erwärmung braucht, ohne ihn unnötig mit Verdauungsarbeit zu überlasten. Sie gibt ihm Wasser und Nährstoffe im richtigen Verhältnis, ohne die Gefahr einer Infektion des empfindlichen Verdauungskanal zu bergen, wenn man von ganz seltenen und nur vom Arzte erkennbaren Ausnahmefällen absieht. Nach neueren Untersuchungen leistet sie aber noch mehr: Mit der Muttermilch wird dem Kinde eine artgleiche, lebende Flüssigkeit, ein weißes Blut einverleibt, deren Nährstoffe seinen Zellen nur physiologische Reize bieten und darum leichter verarbeitet werden. Zudem bringt sie eine Reihe von fermentativen Eigenschaften mit, die bei der Verdauungsarbeit helfen können, und überliefert dem Kinde spezifische Schutzstoffe gegen Infektionen aus dem Bestand der Mutter, und damit wird sie zu einem rechten Schutz- und Heilmittel.

Auch quantitativ trifft die Ernährung an der Mutterbrust meist gerade das richtige. Das liegt an den merkwürdigen Wechselbeziehungen zwischen Brustdrüsenfunktion und Nahrungsbedürfnis des Kindes. Sie sind von größter Bedeutung für die Überwachung und insbesondere die Erhaltung des Stillgeschäftes während der Zeit, in der ein Säugling dessen bedarf, also mindestens während des ersten Halbjahrs seines Lebens. Die Milch ist das Produkt einer Drüsensekretion. Noch haben wir nicht genügend die Einflüsse kennen gelernt, die in eigenartiger Beziehung zu den Vorgängen in den Genitalorganen die Drüsenzellen der Mutter zur Bereitung der an Eiweiß, Zucker und besonders Fett reichen Milch aus den Blut- und Lymphsäften des Körpers anregen. Doch wissen wir, daß die Erhaltung und Fortdauer dieser abscheidenden Tätigkeit abhängig ist von der Entfernung des Sekrets uud von einem nervösen reflektorischen Vorgang, der durch die mit der Saugarbeit des Kindes an der Brustwarze gesetzten Reize ausgelöst wird. Sobald das Sekret der Brustdrüse gar nicht mehr oder zu wenig in Anspruch genommen wird, verändert sich sofort die Milch. Es treten von neuem die anfangs reichlich vorhandenen Kolostrumkörperchen auf, bewegliche Zellen, die sich mit den Bestandteilen der Milch und den Fettröpfchen beladen und sie wieder in die Körpersäfte zurückleiten. Ist dieser Rückbildungsprozeß einmal im Gang, so dauert es auch nicht mehr lange bis zum völligen Versiegen der spezifischen Tätigkeit der Brustdrüsen. Dagegen wird diese angeregt durch das Saugen des Kindes; darum läßt nicht selten spontan, wenn das Kind an eine Brust angelegt wird, die andere Milch ausströmen. Könnte man das auch noch auf eine reflektorische Kontraktion der Muskulatur der Milchgänge und damit eine mehr mechanische Entleerung beziehen, so zeigen doch die mit den Ammen an den Säuglingsanstalten von Schloßman, Finkelstein u. a. gemachten Erfahrungen, daß die Saugarbeit, überhaupt die gesteigerte Inanspruchnahme die Milchproduktion fördert. Bei vielen Frauen läßt sich unter guten Ernährungsverhältnissen durch systematisch geregeltes Anlegen einer größeren Zahl von Kindern die Milchsekretion weit über das gewöhnliche Maß von etwas über 1 Liter bis zu über 4 Liter am Tag steigern. Auf gleiche Weise kann die Stillfähigkeit durch andauernde und ausgiebige Beanspruchung

fast beliebig lange weiter erhalten werden, wobei der Wiedereintritt der Menstruation keineswegs eine Störung hervorruft, wie es bei neu eintretender Schwangerschaft häufiger der Fall ist. Die Gefahr einer Überernährung an der Brust ist fast nur bei Ammenernährung zu fürchten, wenn die Förderung der Milchsekretion schon über die Bedürfnisse des Säuglings hinausgegangen ist und die Milch zu mühelos dem Kinde zuströmt. Bei der eigenen Mutter reguliert der Nahrungsbedarf des Kindes und damit dessen Saugen durch die direkte Beeinflußung der Milchsekretion auch die Menge der Nahrung. Dazu muß sich das kleine Kind aber selbst redlich bemühen, und so ist die Arbeit als heilsamer Regulator schon an den Anfang des Lebens gesetzt.

Bedenken wir, daß die Muttermilch für den Säugling unersetzlich ist, daß das Stillen die Kinder vor Nährschaden und vor Krankheit am besten schützt, und ziehen wir in Betracht, daß man das alles schon lange weiß: so sollte man doch kaum glauben, daß es noch viele Mütter geben könnte, die aus Leichtsinn, aus Eitelkeit in Sorge um die gute Figur oder um die Gelegenheit zu Vergnügungen ihren Kindern dieses Schutzmittel vorenthalten und sie den Schädlichkeiten künstlicher Ernährung preisgeben. Allerdings schaffen sie sich dadurch selbst die Ursache neuer Sorgen und Mühen und peinvoller Nächte. Es mag wohl solche Mütter geben und ihre Scheu vor dem Stillen mag auch begründet sein, wo man es auf Grund uralter irriger Meinungen noch für nötig hält, die stillende Mutter mit einer komplizierten und ihr wenig zusagenden Kostverordnung zu behelligen. Dazu gesellt sich die meist übliche, unnötige und für Brusttätigkeit wie Säugling unzweckmäßige Quälerei der häufigen, etwa alle 2 Stunden Tag und Nacht wiederholten Brustmahlzeiten. Belehrt man statt dessen die Mutter, daß sie sich bei etwas vermehrter Flüssigkeitszufuhr im übrigen ganz nach Geschmack und früherer Gewohnheit ausgiebig ernähren darf, und daß für das Gedeihen des Kindes 5—6 ordentliche Mahlzeiten in 24 Stunden mit langen Trinkpausen genügen, so wird die Mutter sich schon leichter entschließen, ihren Verpflichtungen gegen ihr Kind nachzukommen, und beide Teile werden dabei am besten aufblühen.

Wir würden aber nicht das richtige treffen, wenn wir allein

der Leichtfertigkeit der Mütter die Schuld an dem Rückgang des Stillens und damit den größten Teil der Schuld an der hohen Säuglingsmortalität aufbürden wollten. Gerade hier in Erlangen haben wenigstens in den unbemittelten Bevölkerungsschichten die Mütter vielfach das ehrlichste Bestreben, ihre Kinder zu stillen; oft trotz der ungünstigsten äußeren Verhältnisse, trotz der durch den Arbeitszwang der Not gebotenen Einschränkung in der Rücksicht auf die Pflege des Kindes. Von den ca. 90% der Mütter, die hier gleich nach der Geburt das Kind stillen oder doch die löbliche Absicht dazu haben, halten aber nur sehr wenige länger als einige Tage, höchstens wenige Wochen bei dem Stillgeschäft aus. Die Schuld daran liegt am wenigsten in der Dürftigkeit; am meisten in der Unkenntnis der Mütter und vor allen Dingen in der verkehrten Beratung durch schlimme Bekannte, durch Hebammen und Kinderfrauen und leider auch unter Umständen der Ärzte. Als Gründe für das vorzeitige Absetzen der Kinder werden dann angegeben: Milchmangel, ungenügende Entwicklung der Brustwarzen, schlechte Beschaffenheit der Milch, die zu dünn oder zu fett sei und vom Kind nicht vertragen werde, Schwächlichkeit, Blutarmut, allerhand Schmerzen und Beschwerden bei den Müttern. Aber so gut wie niemals kann man finden, daß seitens der Berater alles oder nur etwas getan worden wäre, um die Stichhaltigkeit dieser Gründe zu prüfen, die Menge der Muttermilch durch Wägung des Kindes vor und nach dem Trinken zu bestimmen, überhaupt die Entwicklung des Kindes durch Bestimmung des Gewichts nur zu kontrollieren — kurz alles daran zu setzen, daß die Muttermilch dem Kinde nicht ohne zwingende Not entzogen wird. Das erfordert Ausdauer und Geduld auf allen Seiten: die Mutter soll auch in den ersten Tagen, wenn alles noch im Werden ist und gelernt werden muß, trotz ihres Schwächezustandes ausharren, sollte auch das Kind nicht gleich die ersehnte Zunahme zeigen. Der Säugling muß lernen, das Seine sich zu verschaffen. In der Saugarbeit soll er durch günstige Haltung und jedes mögliche Entgegenkommen unterstützt werden, aber nicht auf das erste Geschrei in seiner Bequemlichkeit, die er, wenn er erst einmal die Behaglichkeit der häufigen Mahlzeiten und die Mühelosigkeit des Trinkens aus der Flasche gekostet hat, so leichten Kaufs nicht wieder aufgibt. Das Pflege-

und Wartpersonal endlich soll bedenken, wie rasch das kostbare Gut der mütterlichen Brust verloren geht, wenn es nicht von Anfang an nachhaltig und gründlich beansprucht wird. Auch der Arzt soll trotz der mannigfachen zu überwindenden Schwierigkeiten nicht wegen Schwächlichkeit der Mutter, geringer oder unkontrollierbarer Beschwerden, kleiner Brustschäden und Unterernährung des Kindes die Darreichung der Mutterbrust unterbrechen, so lange man irgend noch hoffen kann, eine mütterliche Ernährung in Gang zu bringen. Nur ganz zwingende Gründe, wie Tuberkulosegefahr, schwere Ernährungsstörungen u. dgl., können ein Einhalten gebieten. Bei unermüdlicher Ausdauer ist oft noch nach langer, ja über Wochen hingeschleppter Erwartung eine genügende Brustnahrung zu erzielen oder doch ein Allaitement mixte, die Zwienahrung von Muttermilch mit ergänzender künstlicher Beinahrung, die aber sorgfältigster Überwachung seitens des Arztes bedarf, wenn nicht schließlich doch noch die künstliche Ernährung mit allen ihren Nachteilen vorzeitig die Überhand gewinnen soll.

Wenn man nach manchen Äußerungen und Beobachtungen aus der Praxis urteilen wollte, so sollte man meinen, daß es eine große Zahl von Müttern gebe, die überhaupt trotz leidlichen Allgemeinzustandes von Haus aus unfähig sind, ihre Kinder zu stillen. Dem widersprechen aber die nun doch schon aus einer größeren Zahl von gut geleiteten Säuglingsheimen und Entbindungsanstalten von Finkelstein, Mesnil, Marfan u. a. mitgeteilten Beobachtungen, nach denen man füglich annehmen kann, daß es eine wirkliche Agalaktie kaum gibt. Fast ausnahmslos kann, wenn auch zuweilen mühsamer und schwerer, jede Brust so weit gefördert werden, daß sie zuletzt ganz oder doch teilweise die Ernährung des Kindes zu übernehmen vermag. Wie viel in dieser Hinsicht durch energische Nachhilfe erreicht werden kann, das zeigen Erfahrungen über die Stillfähigkeit der Frauen in der Stuttgarter Hebammenschule: dort stellte Herdegen im Jahre 1882 fest, daß von den in der Anstalt entbundenen und nach der Geburt dort noch 12 Tage verweilenden Frauen nur 23% imstande waren, ihre Kinder zu stillen; eine Zahl, die eine Hauptstütze bildete für die bekannten Anschauungen Bunges über den zunehmenden Milchmangel der Frauen durch Entartung. Im Jahr 1904 konnte Martin an der gleichen

Anstalt bei gleichgeartetem Material nachweisen, daß fast 100% der Frauen mit Erfolg ihr Kind an die Brust anlegten.

Das eine ist sicher: viele Frauen, die wohl dazu fähig wären, stillen auch heute ihre Kinder nicht oder nicht lange genug aus Mangel an Einsicht, aus Mangel an Ausdauer und oft geradezu von ihrer Umgebung gegen den eigenen Willen zur künstlichen Ernährung gedrängt, deren Nachteile sie dann selbst, vor allem aber die Kinder zu tragen und zu büßen haben.

Die Meinung aber, daß die künstliche Ernährung bei dem heutigen fortgeschrittenen Stande der Wissenschaft und Technik die Muttermilch ersetzen und entbehrlich machen könne, darf nicht Geltung bekommen und weiter Mütter und Pflegerinnen verleiten.

Gerade die in den letzten Jahren gemachten Fortschritte lassen die Kluft zwischen natürlicher und künstlicher bezw. unnatürlicher Ernährung unüberbrückbar erscheinen. Viele Kinder müssen, wenn ihnen die Mutterbrust versagt bleibt, verderben oder doch ernstlich erkranken, um so eher, je ungünstiger die äußeren Verhältnisse sind, unter denen sie aufwachsen.

Immerhin lassen sich die Gefahren der künstlichen Ernährung einschränken, wenn man sie kennt. Da aber die Verlassenen und Verwaisten unter den Säuglingen, die Unehelichen und Kostkinder erst recht des Schutzes bedürfen, so muß durch Aufklärung und Beihilfe eine Verbesserung der künstlichen Ernährung im weitesten Umfang angestrebt werden für alle, die ihrer bedürfen.

Die größte Gefahr der Ersatznahrung liegt in der Möglichkeit einer Verschleppung von Krankheitskeimen mit der Nahrung in den kindlichen Körper. Vielfältig ist diese Möglichkeit geboten beim Bereiten, Aufbewahren und Darreichen der Säuglingsnahrung. Das gilt insbesondere für das Hauptersatzmittel der Muttermilch, die Kuhmilch. Nicht deren chemische Zusammensetzung mit ihrem höheren Kaseineiweißgehalt und geringeren Fett-, Zucker- und Salzgehalt veranlaßt die größten Schäden. Auch mit unverdünnter frischer Kuhmilch ohne Zusatz kann man gesunde Kinder aufziehen, kranken aufhelfen. Die Zersetzungen der Milch durch Spaltpilze und ihr Gehalt an solchen bringt den Kindern vor allem Unheil, ein Keimgehalt, der um so

rascher und höher steigt, je höher die Außentemperatur ist: daher die große Kindersterblichkeit in den Sommermonaten. Unzählig sind die Gelegenheiten zur Verunreinigung der Milch in diesem Sinne auf dem langen Wege vom Euter der Kuh bis zum Munde des Säuglings; und es kann nicht genug betont werden, daß die gefährlichste Etappe auf diesem Wege bei der Gewinnung des Rohmaterials, im Stalle liegt. Dort werden von den Ausscheidungen des nicht selten erkrankten Tieres, von den unreinen Händen der melkenden Personen, von schlecht gereinigten Auffanggefäßen und von vielen anderen Brutstätten her die Keime in der Milch versammelt. Sie werden sich um so lebhafter in diesem vortrefflichen Nährboden breit machen, je länger es bis zur endgültigen Verwendung dauert. Dann ist die Milch durch die Lebenstätigkeit der Keime schon erheblich verändert und zudem noch der Überbringer von gefährlichen Krankheiten geworden, und die peinlichste Weiterverarbeitung vermag den durch die primäre Stalleinsaat anfänglich gesetzten Schaden nicht mehr ganz gut zu machen; auch die nachträgliche Sterilisation durch Kochen nicht. Theoretisch und technisch ist das Problem der hygienischen Milchgewinnung unter Beobachtung größter Reinlichkeit und Kühlhaltung der Milch bis zum Verbrauch längst gelöst. Praktisch kommt dieser Fortschritt bisher nur sehr wenigen Glücklichen zugute.

Auch eine frische Kuhmilch hat fermentative Eigenschaften, die beim Kochen allerdings vernichtet werden. Aber sie bietet diese dem Säugling nicht zum Vorteil, er kann die lebenden Eigenschaften der artfremden Nahrung nur zum geringsten Teil ausnützen. So geht nach den Untersuchungen Salges das Diphtherieantitoxin wohl aus der Muttermilch, nicht aber aus der Kuhmilch in die Säfte des Säuglings über. Neben den von den Bakterien in der Milch erzeugten Giften und den Einwirkungen der auch nach dem Kochen in ihr verbleibenden Bakterienleiber machen sich die artfremden Eigenschaften der in der Kuhmilch enthaltenen Eiweißstoffe als unnatürliche Reize in dem empfindlichen Darm des Säuglings geltend. Sie machen das Kind krank oder erhöhen doch seine Verdauungsarbeit. Darin liegt die Quelle zu weiteren Nachteilen, die sich oft in der Art eines Circulus vitiosus entwickeln: das künstlich ernährte Kind ist unruhiger, schreit viel, vermehrt damit seinen Energieverbrauch

und die Wasserabgabe. Die natürliche Folge ist ein gesteigertes Nahrungsbedürfnis, das in der Regel von den besorgten Angehörigen nur zu rasch wieder mit reichlicherer Zufuhr der unzweckmäßigen Nahrung befriedigt wird. Aus solcher schneller Berücksichtigung der ungeberdigen Wünsche des schon leidenden Kindes geht eine dann immer mehr steigende Überfüllung des Verdauungskanals mit steigender Zersetzung seines Inhalts hervor. Bald folgt ein völliges Versagen der Darmtätigkeit, der Beginn langdauernder Leiden. Es ist nicht leicht, unter diesen Umständen die richtige Beschränkung in der Nahrungszufuhr einzuhalten.

Im täglichen Leben ist das Endprodukt aller Bemühungen bei der künstlichen Ernährung nur zu oft die Überfütterung des Kindes, die keinesweges nur in den begüterten Familien vorkommt, sondern quantitativ bei freilich meist qualitativ recht fragwürdiger Beschaffenheit der Nahrung auch in den ärmsten Kreisen die Regel bildet.

Fast mehr noch als durch die Sterilisation der Milch hat sich das Soxhletsche Verfahren da nutzbringend erwiesen, weil es durch die leicht zu überwachende und schematisch durchführbare Einteilung des Tagesquantums in einzelne Portionen dem Übermaß der Zufuhr an Nahrung zu steuern vermag.

Auch bei scheinbar gut genährten Kindern bleibt der Schaden der Überfütterung in den späteren Lebensmonaten nicht aus und zeigt sich in träger Darmtätigkeit, mangelhafter Knochenentwicklung, in ungenügender Blutbildung mit den berüchtigten Störungen zur Zeit der Zahnungsperiode, von denen schon der römische Schriftsteller Celsus schreibt, daß Verschwärungen des Zahnfleischs, Fieber, klonische Krämpfe und Durchfälle am meisten die sehr stark genährten und zur Verstopfung neigenden Kinder betreffen.

Dieser Gefahr des quantitativen Übermaßes entgeht man auch nicht bei Anwendung der besten Nährpräparate. Diese seitens der chemischen Industrie in ihrer Zusammensetzung nach den bei der Brustnahrung gewonnenen Erfahrungen hergestellten und dem Energiebedarf des Säuglings angepaßten Kindermehle trifft jedoch nicht der Vorwurf der einseitigen und darum unzweckmäßigen eiweißarmen Nahrung, wie er mit Recht gegen die in Bayern vielfach noch übliche Methode das Mehlmus-

Aufpäppelns erhoben wird. Auch haben die meisten künstlichen Präparate bei vorsichtiger und reinlicher Verwendung vor der in der Regel zur Verfügung stehenden Marktmilch den Vorzug relativer Keimfreiheit.

Nicht unerwähnt soll aber bleiben, daß sich die Kuhmilch nach neueren Untersuchungen für eine nicht geringe Zahl von Kindern direkt als giftig erweist: so in den häufigen Fällen von sogen. spasmophiler Diathese. Diese äußert sich allgemein in einer erhöhten Erregbarkeit des gesamten Nervensystems, klinisch in der nachweisbar gesteigerten elektrischen und mechanischen Erregbarkeit der Nerven und Muskeln, in Anfällen von Kehlkopfkrampf und in eklamptischen Krampfzuständen. In diesen Fällen geht fast regelmäßig die Erregbarkeitssteigerung genau parallel mit der Kuhmilchfütterung, und sie sinkt ab zu normalen Verhältnissen bei Brustnahrung oder bei Mehlfütterung. Nicht so sehr selten hat schon ein Kind den Versuch, bei mangelnder Muttermilch die ungenügende Mehlkost durch Kuhmilchzusatz wieder zu verbessern, unmittelbar mit einem tödlichen Krampfanfall büßen müssen. Eine andere Krankheit ist hier anzureihen, die auch bei vorsichtiger künstlicher Ernährung, besonders mit sterilisierter Milch, darum meist in wohlhabenden Kreisen, aber nie bei Brustkindern vorkommt: die skorbutähnliche Barlowsche Krankheit. Sie ist charakterisiert durch anämische Erscheinungen, durch das Auftreten von Haut-, Schleimhaut- und Beinhautblutungen und durch eigenartige Störungen des Knochenwachstums. Sie hat zwar viele Todesopfer schon gefordert, glücklicherweise kann sie aber, wenn rechtzeitig erkannt, durch eine entsprechende Koständerung zur Heilung gebracht werden.

Überblicken wir so an wenigen aus der Fülle der Schädlichkeiten herausgegriffenen Beispielen die Gefahren, die das Kind in den ersten Monaten bedrohen, so erkennen wir, daß es unmöglich genügen kann, wenn der Arzt allein bei seinen Klienten durch Rat und Hilfe tätig ist, an der Verbesserung der Säuglingsfürsorge zur Verminderung der Säuglingssterblichkeit zu arbeiten. Behörden und Gemeinwesen müssen zur Mitarbeit aufgerufen werden und die Gesamtheit muß ermuntert werden zur Beihilfe an dem Werk, das der Gesamtheit, dem Volkswohl zugute kommt.

Vor allem gilt es, die Vorurteile und irrigen Meinungen zu beseitigen, so weit sie einer zweckmäßigen Säuglingspflege direkt im Wege stehen. Das kann am besten durch die Belehrung derjenigen Kreise geschehen, die am nächsten bei der Kinderpflege beteiligt sind und die erfahrungsgemäß einen großen Einfluß auf die Mütter haben. Nächst den Ärzten selbst, denen mehr und mehr Gelegenheit zur Beobachtung einwandsfreier Säuglingspflege und Ernährung mit Einschluß der natürlichen Ernährung geboten werden muß, kommen die Hebammen in Betracht. Sie werden gewiß am häufigsten und zuerst bei ungestörtem Befinden des Kindes, aber auch in Krankheitsfällen von der Mutter um Rat gefragt. Im Hebammenunterricht bietet sich Gelegenheit, den gerade unter ihnen verbreiteten irrigen Meinungen über Stillfähigkeit, Entwöhnung und die Beziehungen zwischen Laktation und Wohlbefinden der Mutter vorbauend mit Nachdruck entgegenzutreten. Kinderpflegerinnen und nicht minder die mit der Beaufsichtigung der Kostkinder betrauten freiwilligen Helferinnen sollten die Befähigung für das verantwortungsvolle Amt erst durch eine geeignete Vorbildung in Säuglingsheimen moderner Art, mindestens in einem der Bedeutung der Frage angemessenen ärztlichen Unterricht erwerben und erweisen. Für die Mütter und Pflegemütter wird der Besuch der auch zu praktischen Unterweisungen eingerichteten Beratungsstellen unter ärztlicher Leitung nach Art der französischen Consultations von Vorteil sein. Es wäre nur zu begrüßen, wenn von seiten der polizeilichen Überwachung der Kostkinder deren Vorführung vor die als Berater berufenen Ärzte in bestimmten Zeiträumen überall erzwungen und kontrolliert würde. Auf diese Weise würde allmählich der Erfolg auch die zaudernd zurückbleibenden Kreise zur Mitarbeit anregen. Was von Staatswegen den mutterlosen armen Kindern erwiesen würde, das würden die Besitzenden auch ihren Kindern nicht vorenthalten wollen: die auch bei den geringsten Unstimmigkeiten nötige ärztliche Beratung. Die Fürsorge für die notdürftigen Wöchnerinnen, die heute noch vielfach wenig mehr als eine Woche nach der Entbindung ins Erwerbsleben treten müssen, wird freilich noch auf lange Zeit der privaten Wohltätigkeit überlassen bleiben, die jetzt schon, wenn auch nur in einigen größeren Städten, Säuglings-, Mütter- und Wöchnerinnenheime

zur Erfüllung dieser Aufgabe eröffnet hat. Krankenkassen und Versicherungskassen werden mehr noch als bisher Einrichtungen schaffen können, die der Mutter, so lange sie ihr Kind stillen muß, die notwendige Befreiung von der Arbeit ohne fühlbaren Entgang an Verdienst gewähren. Fünf tägliche Mahlzeiten an der Mutterbrust lassen sich für den Säugling recht gut bei einer beschränkten Arbeitsleistung der Mutter durchführen, zumal wenn dabei die Ernährung der Mutter eine Unterstützung findet. So lange die Neigung zum Stillen noch eine so wenig ausdauernde ist wie in unseren Gegenden, werden zweifellos Stillprämien an die Mütter Gutes schaffen, aber auch hier wie bei allen derartigen Maßregeln wird man, wenn wirklich mehr als ein Scheinerfolg erzielt werden soll, der ärztlichen Obhut nicht entraten können. Es ist selbstverständlich, daß dabei auch der Fürsorge für die kranken Kinder gedacht werden muß, von denen viele noch bei rechtzeitigem Eingreifen und bei sorgsamer klinischer Behandlung gerettet und zu voller Gesundheit durchgebracht werden können. Als ein nachahmenswertes Beispiel können in dieser Hinsicht die in Ungarn durch Gesetz vom Jahr 1898 getroffenen staatlichen Einrichtungen gelten, wo jedes Kind, das hilfsbedürftig ist oder von den Angehörigen nicht versorgt werden kann, ein Recht auf öffentliche Hilfe in Kinderasylen oder ärztlich organisierter und überwachter Außenpflege hat, und wo man es gewagt hat, die dadurch anfallenden Kosten durch eine allgemeine Zusatzsteuer aufzubringen.

Sorgt man so für eine verständige Pflege und Belehrung der Mütter, so braucht man nicht zu befürchten, daß der Eifer zu natürlicher Säuglingsernährung nachläßt, wenn gleichzeitig Einrichtungen dafür getroffen werden, daß die künstliche Ernährung der unbedingt darauf angewiesenen Kinder so gehandhabt wird, wie es nach hygienischen Regeln geboten ist. Dazu gehört vor allem die Beschaffung einer eiwandsfreien Kindermilch. Sie ist nur möglich in Stallungen, die von Grund aus darauf eingerichtet sind. Auch darin sind große Städte mit ihren ganz nach modernen Prinzipien eingerichteten Molkereien mit Kühlanlagen, Filtern und geschultem Personal vor den kleineren Gemeinden sehr im Vorteil. Wo nicht ohne weiteres erwartet werden darf, daß der Absatz dem Produzenten die verhältnismäßig großen Kosten der Erzeugung einer tadellosen

Kindermilch einbringt, da bleibt es in der Regel — wie auch hier — bei dem alten Brauch, daß die Milch aus unreiner Stallung auch in der Sommerhitze ohne Vorkühlung und ohne Eis auf dem Wagen weither über Land als ein mehr oder weniger verseuchtes und verdorbenes Präparat zum Verkauf gebracht wird. Gemeinnützige Einrichtungen, Gemeinde und Wohltätigkeitsvereine werden da zugunsten der Bedürftigen erst die Grundlagen beschaffen müssen zur Gewinnung einer möglichst unschädlichen Kindermilch, die nach ärztlicher Kontrolle gegen erhöhten Preis an die Wohlhabenden, unentgeltlich oder zu ermäßigten Preisen an die Bedürftigen abgegeben werden kann. Für die Verteilung der richtigen Mischungen in abgemessenen Einzelportionen, wiederum nach ärztlicher Verordnung, sorgen manchenorts schon die Stadtverwaltungen, wie in Halle, Straßburg, Köln u. a. Anderwärts haben private Unternehmungen oder klinische Anstalten Milchküchen geschaffen. Die Lieferung gebrauchsfertig gemischter Portionsflaschen ist deshalb nötig, weil auch die beste und kostbarste Milch natürlich durch nachträgliche unzweckmäßige Aufbewahrung und Behandlung noch verdorben werden kann.

La Peyroux hat gegen die ähnlichen Einrichtungen der Gouttes de lait in Frankreich den Einwand erhoben, daß die Gratismilchverteilung geradezu einer Belohnung des Nichtstillens gleichkomme. Das kann doch nur da Geltung haben, wo man wahllos die Milch verteilt. Gerade die Vergünstigung der Abgabe eines besseren Präparates zu geringerem Preis gibt Recht und Möglichkeit zu schärferer Überwachung der Verwendung. Zudem ist gar nicht daran zu denken, daß die Brustkinderzahl erhöht werden könnte, wenn man den Müttern die gute Kindermilch vorenthält, die schon für die Zeit der Entwöhnung und für die Kinder im zweiten Halbjahr nach der Geburt unbedingt erforderlich ist.

Was gegen den Ausfall der Ernährung an der Mutterbrust geschehen kann, das muß die Aufklärung, und unermüdliche Ermunterung, die soziale Fürsorge für die Armen, eine vernünftige Diätetik der zum Stillen geneigten Frauen, ernste Ermahnung in Fällen von Tod und Krankheit bei Säuglingen und nicht zum mindesten das Beispiel und der Erfolg der verständigen Mütter leisten!

Sie sehen, groß ist der Schaden, aber mannigfach sind auch die Wege und Mittel, ihn abzuräumen. Wenn auch vieles noch der Erforschung und Aufklärung bedarf, es ist genug Anlaß und Gelegenheit zum Einsetzen der praktischen Arbeit da. Und die Bekämpfung der Säuglingssterblichkeit scheint mir ein Werk zu sein nicht unwürdig dessen, daß wir es dem Protektorat und der Führung der Alma mater anheimgeben, die allzeit bestrebt war, das Beste zu erforschen und zu betätigen, der Universitas litterarum.

— — —

Erscheinungen bei der Elektrolyse von Wismutsalzlösungen.

Nach Versuchen von L. Birckenbach[1]) und R. Bünz[2]).

Mitgeteilt von A. Gutbier.

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Gelegentlich der elektrolytischen Abscheidung von reinem, zu Atomgewichtsbestimmungen zu verwendenden Wismut wurde beobachtet, daß sich die Anode beim Beginne der Elektrolyse mit einem bronzefarbigen Beschlage bedeckte, von welchem sich bald kleine, glänzende Blättchen loslösten und auf dem Boden des Gefäßes ansammelten, während sich auf der Kathode metallisches Wismut in schönen Kristallen abschied; im weiteren Verlaufe der Elektrolyse verschwand der anodische Beschlag und die losgelösten Teilchen wurden von der Flüssigkeit wieder aufgenommen.

Eine derartige Beobachtung ist an und für sich nicht neu: schon Schucht[3]), Classen und Reiß[4]), Classen[5]), Deichler[6]), Wimmenauer[7]), Brunck[8]), Luckow[9]) u. a. haben über ähnliche Erscheinungen bereits berichtet. Da aber alle früheren Arbeiten lediglich dem Auffinden einer Methode zur elektrolytischen Wismutbestimmung — bekanntlich hat erst Brunck ein brauchbares Verfahren hierzu geschaffen —, bezw.

---

[1]) Vgl. dessen Dissertation, Erlangen 1905, S. 34 ff.

[2]) Vgl. dessen Dissertation, Erlangen 1905, S. 165 ff.

[3]) Berg- u. Hüttenm.-Ztg. **39**, 121. 1880.

[4]) Ber. **14**, 1626. 1881.

[5]) Ber. **23**, 951. 1890.

[6]) Z. anorg. Chem. **20**, 117. 1899.

[7]) Z. anorg. Chemie **27**, 1. 1901.

[8]) Ber. **35**, 1871. 1902.

[9]) Dingl. pol. J. **1865**, 231.

zur Trennung des Wismuts von anderen Metallen gewidmet waren, wurde die anodische Abscheidung als höchst unangenehme Nebenerscheinung angesehen; ohne daß man die entstehenden Produkte einer näheren Untersuchung für wert hielt, suchte man vielmehr ihre Bildung nach Möglichkeit zu verhindern.

Da Schucht den anodischen Beschlag als „gelbe Wismutsäure" bezeichnet hatte, während man später dafür immer den Namen „Wismutperoxyd" findet, und da Deichler, welcher zum ersten Male ein derartiges Produkt analysiert hat, den Beschlag für „wasserfreies Wismuttetroxyd" hält[1]), haben wir im Verfolge unserer Studien über die Peroxyde des Wismuts[2]) eine eingehendere Untersuchung über diese Erscheinungen angestellt. Die erhaltenen Resultate mögen hier in aller Kürze mitgeteilt werden[3]).

a) Mit einer in 100 ccm 10 g reinstes Wismut und 20 g freie Salpetersäure enthaltenden Lösung konnte unter Anwendung zweier Elektroden von Platinblech — mit einer Gesamtoberfläche von je 20 qcm — bei den verschiedensten Stromdichten und bei verschiedenen Temperaturen kein anodischer Beschlag hervorgerufen werden.

b) Unter Verwendung einer Lösung von 20 g Wismut in 200 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4, die mit Wasser, das in 2 l 300 ccm konzentriertes Ammoniak enthielt, auf 1500 ccm verdünnt war, bedeckte sich die Anode bei Einschaltung eines Stromes von 1,0 bis $1{,}5^{-2}$ Amp/qcm mit einem rötlich gefärbten, glänzenden, festhaftenden Beschlage, der jedoch, ohne daß sich einzelne Teilchen losgelöst hätten, bald wieder verschwand und sich auch bei weiter fortgesetzter Elektrolyse nicht wieder bildete.

c) Da die Gegenwart von Ammoniumsalzen sowie eine nicht allzu starke Salpetersäure die Bildung des Beschlages zu

[1]) Merkwürdigerweise hat Lorch (Inauguraldissertation, München 1903) trotz aller Bemühungen bei der Elektrolyse von Wismutsalzlösungen weder in saurer, noch in alkalischer Lösung einen Beschlag auf der Anode erhalten.

[2]) Vgl. A. Gutbier u. R. Bünz. Z. anorg. Chem. **48**, 162 und 294. 1905; **49**, 432. 1906; **50** 210. 1906; **52**, 124. 1906.

[3]) Die ausführliche Schilderung der Versuche findet man in den Dissertationen meiner Mitarbeiter.

begünstigen schien, wählten wir diejenigen Arbeitsbedingungen, welche uns zuerst den Beschlag geliefert hatten.

Eine Lösung von 40 g reinem Wismut in 100 ccm 65 %iger Salpetersäure wurde mit verdünntem Ammoniak bis zur Abscheidung eines geringen Niederschlages, der sofort wieder durch einige Tropfen Salpetersäure gelöst wurde, versetzt und, mit 50 ccm Salpetersäure und etwas Wasser vermischt, bei 40° bis 50° der Elektrolyse unterworfen. Sofort nach Einschaltung eines Stromes von 1,2 bis $1{,}5^{-2}$ Amp/qcm und bei einer Spannung von 2,5 bis 3 Volt trat die anodische Abscheidung auf; der Beschlag löste sich bald ab und sammelte sich am Boden des Gefäßes.

Als sich die Menge des Produktes nicht mehr zu vermehren, sondern augenscheinlich zu verringern schien, wurde der Strom unterbrochen, die Flüssigkeit nach Entfernung der Elektroden abgegossen und das Reaktionsprodukt mit Salpetersäure von zunehmender Verdünnung ausgewaschen; als die letzten, anhängenden Spuren von Salpetersäure mit einigen Tropfen Wasser von gewöhnlicher Temperatur entfernt werden sollten, verschwand der metallische Glanz und die charakteristische Form der Blättchen, so daß schließlich eine geringe Menge eines durchaus amorphen, hellbraun gefärbten Pulvers vorlag.

Zu einer quantitativen Untersuchung reichte die Menge nicht aus, doch konnten wir nachweisen, daß ein Peroxyd vorlag, denn das salpetersäurefreie Präparat entwickelte beim Befeuchten mit Salzsäure Chlor[1]; die Prüfung auf Blei fiel, wie bei allen anderen darauf untersuchten Präparaten, negativ aus.

d) Um eine bessere und womöglich vollständige Trennung des kathodisch niedergeschlagenen Wismuts von dem anodischen Beschlage zu erzielen, führten wir eine neue Elektrolyse unter den bei c) angegebenen Bedingungen aus, umgaben aber die Kathode mit einem Tondiaphragma.

Tatsächlich resultierte eine größere Menge des Beschlages, der wieder mit Salpetersäure von zunehmender Verdünnung und

[1]) Allerdings löste es sich in der Salzsäure beim Erwärmen nicht vollständig auf, sondern es blieb eine geringe Menge von metallischem Wismut zurück; diese, später nie wieder beobachtete Erscheinung ist darauf zurückzuführen, daß sich beim Herausnehmen der Elektroden eine Spur von metallischem Wismut von der Kathode abgelöst hatte.

schießlich mit etwas Wasser ausgewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet wurde.

Die Analyse der Substanz — es wurden 0,75 g erhalten — ergab:

0,2490 g: 8,9 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 2,86 % akt. O.

0,2322 g: 0,2253 g Bi_2O_3 = 97,03 % Bi_2O_3.

e) Die unter den gleichen Bedingungen erfolgte Wiederholung des Versuches lieferte in einer Ausbeute von 0,6 g ein hellbraun gefärbtes Reaktionsprodukt, dessen Analyse folgende Zahlen ergab:

0,1206 g: 3,0 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 1,93 % akt. O.

0,1161 g: 0,1137 g Bi_2O_3 = 97,93 % Bi_2O_3.

0,1000 g: 2,5 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$ = 2,00 % akt. O.

Die so entstandenen Peroxyde waren, was sehr wichtig ist, bleifrei; sie enthalten keine Stickstoffverbindungen, aber wohl einen geringen Gehalt an Wasser; dessen Menge war aber so gering, daß wir zu einer quantitativen Bestimmung sicher die zehnfache Menge der Substanz, welche wir bei den Versuchen im ganzen erhielten, hätten anwenden müssen.

Tatsächlich entstehen also unter den von uns gewählten Bedingungen Wismutperoxyde, wie sie auch Deichler im Gegensatze zu Lorch bereits erhalten hat; nur scheint es uns, als seien diese Produkte nicht ganz so gleichmäßig zusammengesetzt wie das von Deichler erhaltene. Charakteristisch ist für das auf elektrolytischem Wege erhaltene Peroxyd seine Löslichkeit in verdünnter Salpetersäure.

Wenn wir auch sonst die von Deichler gegebene Schilderung bestätigen können, so vermögen wir uns doch seiner Ansicht, daß diese Produkte „wasserfreies Wismuttetroxyd" darstellen, nicht anzuschließen.

Über die Bildung des Formensystems der ternären biquadratischen Form.

Von Emmy Noether.

(Auszug aus der Dissertation der Verfasserin.)

Mit dem Formensystem der ternären biquadratischen Form beschäftigen sich Arbeiten von Gordan, Maisano und Pascal[1]). Herr Gordan stellt das vollständige, aus 54 Bildungen bestehende, Formensystem der speziellen automorphen Form: $f = x_1^3 x_2 + x_2^3 x_3 + x_3^3 x_1$ unter Zugrundelegung ähnlicher Prinzipien auf, wie er sie für die Formensysteme im binären Gebiet gegeben hat.

Bei Herrn Maisano sind für die allgemeine biquadratische Form die Formen bis zur 5. Ordnung[2]) einschließlich aufgestellt, sowie einige Invarianten, Kovarianten und Kontravarianten höherer Ordnung, nach der von Herrn Gordan in Band I der Math. Annalen für die ternäre kubische Form angewandten Methode. Herr Pascal beschäftigt sich, unter Benützung der

---

[1]) P. Gordan, Über das volle Formensystem der ternären biquadratischen Form $f = x_1^3 x_2 + x_2^3 x_3 + x_3^3 x_1$ (Math. Annalen Bd. XVII, S. 217 bis 233. 1880); G. Maisano, 1. Sistemi completi dei primi cinque gradi della forma ternaria biquadratica e degl' invarianti, covarianti e contravarianti di sesto grado (Giorn. di Battaglini XIX). 2. Sui covarianti indipendenti di 6° grado nei coefficienti della forma biquadratica ternaria (Rend. Circ. Mat. di Palermo I. 1887); E. Pascal, Contributo alla teoria della forma ternaria biquadratica e delle sue varie decomposizioni in fattori (Memoria premiata dalla R. Accademia delle scienze fisiche e matematiche di Napoli. 1905).

[2]) Unter „Ordnung" soll die Dimension in den Koeffizienten, unter „Grad" die in den Variablen verstanden werden.

Maisanoschen Resultate hauptsächlich mit der Frage nach dem Zerfallen der biquadratischen Form in Faktoren[1]).

Das Ziel meiner Untersuchungen ist die Aufstellung des Formensystems für die allgemeine ternäre biquadratische Form; und zwar werden zunächst nur die Hauptgrundlagen gegeben, ein sogenanntes „relativ vollständiges System“[2]) aufgestellt.

Der Grundgedanke der Systembildung ternärer Formen ist derselbe wie im binären Gebiet. Ausgehend von einem ersten relativ vollständigen System — dem System der aus dem Binären übernommenen Formen — gelangt man nach bestimmter Gesetzmäßigkeit zu Systemen mit immer höherem Modul, solange bis das System eines Moduls — der Modul als Grundform genommen — endlich und bekannt wird, oder auch bis ein Modul sich reduzieren läßt auf Formen, die Invarianten zum Faktor haben. Durch Überschiebung des relativ vollständigen Systems über das System des Moduls entsteht im ersten Fall das absolut vollständige System, während im zweiten Fall relativ vollständiges und absolut vollständiges System identisch werden. Infolge der durch Herrn Hilbert allgemein bewiesenen Endlichkeit der Formensysteme muß dies Verfahren notwendig zu einem Abschluß führen.

In unserm Fall läßt sich der Modul (abc) des ersten relativ vollständigen Systems zurückführen auf die Moduln $\Delta = (abc)^2 a_x^2 b_x^2 c_x^2$ und $\nu = (abu)^4$; daraus ergibt sich leicht das relativ vollständige System mod ν. Als Reihe der Moduln wählen wir nun die Formen: ν; $\nu(\nu) = (\nu\nu_1 x)^4 = s_x^4$,

---

[1]) In der zweiten kurzen Note versucht Herr Maisano eine lineare Abhängigkeit der 3 Kovarianten 6. Ordnung und 6. Grades nachzuweisen. Im Gegensatz zu diesem nicht ganz vollständigen Beweis glaubt Herr Pascal die lineare Unabhängigkeit der 3 Kovarianten 6. Ordnung, ebenso wie diejenige der 3 Invarianten 9. Ordnung bewiesen zu haben. Daß aber in der Tat eine lineare Relation zwischen den 3 Kovarianten einerseits, den 3 Invarianten andererseits existiert, hat sich im Laufe meiner Rechnungen ergeben; und zwar lauten die expliziten Formeln in der Bezeichnungsweise Pascal's:

$$0 = 20\Omega_1 + 6\Omega_2 - 3\Omega_3 + 4f \cdot C_1 - 12f \cdot C_2 - 4A \cdot \Delta.$$

$$0 = 4A^3 - 15A \cdot B + 30C - 90D + 9E.$$

[2]) Für die Bezeichnung vgl. Gordan-Kerschensteiner, Vorlesungen über Invariantentheorie, Bd. II, S. 227.

$\nu(s) \doteq (ss'u)^4 \ldots$ und adjungieren als weitere Moduln zwei bei der Bildung des relativ vollständigen Systems mod s auftretende quadratische Formen, u_ϱ^2 und t_x^2. Es läßt sich dann zeigen, daß der auf s folgende Modul $(ss'u)^4$ reduzibel ist auf den Modul (ϱ, t). Da aber das simultane System zweier quadratischer Formen endlich und bekannt ist, ist damit der oben gekennzeichnete Abschluß erreicht. Als relativ vollständiges System mod (ϱ, t) ergeben sich 331 Bildungen. —

Noch mache ich einige Angaben bezüglich der angewandten Methode.

Der Grundprozeß zur Erzeugung von Formen, der Faltungsprozeß, läßt sich im ternären Gebiet folgendermaßen definieren:

Ersetzt man in einem symbolischen Produkt

	$s_x^m t_x^n u_\sigma^\mu u_\tau^\nu$		die Faktorenpaare	
	$s_x t_x$	$u_\sigma u_\tau$	$s_x u_\sigma$ oder $s_x u_\tau$	$t_x u_\tau$ oder $t_x u_\sigma$
resp. durch	(stu)	$(\sigma\tau x)$	s_σ oder s_τ	t_τ oder t_σ
Faltung	I	II	III	IV

so sind die entstehenden Formen durch Faltung aus der ursprünglichen hervorgegangen [1]).

Dabei kann noch stets: $s_\sigma = 0$; $t_\tau = 0$ gesetzt werden.

Für den Zusammenhang der einzelnen Faltungen gilt dabei der Satz:

Die Faltungen I und II sind Grundfaltungen, aus denen sich, unabhängig von der Reihenfolge der Zusammensetzung, die Faltungen III und IV zusammensetzen lassen. In anderen Worten: Um alle aus einem gegebenen Ausdruck durch Faltung entstehenden Formen zu bilden, hat man nur die Faltungen I und II anzuwenden [2]).

Als „Formenreihe" definieren wir eine Anfangsform mit allen durch Faltung in sich aus dieser hervorgehenden Formen. Nach dem Satze läßt sich eine Formenreihe $s_x^m t_x^n u_\sigma^\mu u_\tau^\nu$ in ein rechteckiges Schema anordnen. Man erhält beim Fortschreiten:

---

[1]) Gordan: Math. Annalen, Bd. XVII, S. 219.

[2]) Eine Ausnahme erleidet der Satz in dem Fall, wo n und μ, resp. m und ν gleichzeitig verschwinden; die „Formenreihe" reduziert sich dann auf das Diagonalglied.

1. um eine Kolonne nach rechts, alle durch Faltung I aus den nebenstehenden Formen entstehenden Formen,
2. um eine Zeile nach unten, alle durch Faltung II aus den obenstehenden Formen entstehenden Formen, und somit alle durch Faltung entstehenden Formen.

Unter diesen Voraussetzungen lassen sich die Sätze über Reduzenten in ihrer allgemeinsten Form und unter der Definition

„Ein Reduzent ist eine reduzible Formenreihe"

so aussprechen:

Ist die Anfangsform einer Formenreihe reduzibel dadurch, daß eines ihrer Glieder durch Faltung mit einem Reduzenten hervorgegangen ist, und ist die Schlußform der Formenreihe aus eben diesem Glied durch Faltung entstanden, so ist die Gesamtformenreihe reduzibel.

Als weitere Reduktionsmethoden sind zu nennen:

1. Die sogenannte „doppelte Reduktion"; d. h. die Reduktion einer Form auf doppelte Art zur Erzielung einer Relation zwischen den höheren Formen,
2. die „Faltung mit zerfallenden Formen", die teilweise den Charakter der Reduktion durch Reduzenten, teilweise den der „doppelten Reduktion" zeigt.

Über das Atomgewicht des Palladiums.

Von Paul Haas.

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

Einleitung.

Obwohl in letzter Zeit, wie wir später sehen werden, mehrere Neubestimmungen des Atomgewichts von Palladium ausgeführt worden sind, ist diese wichtige Konstante bisher doch noch nicht mit genügender Sicherheit festgelegt.

Die nachfolgende Experimentaluntersuchung stellt sich die Aufgabe, zur exakten Ermittlung dieser Konstante beizutragen.

Ehe ich auf die Beschreibung meiner Versuche eingehe, möchte ich die wichtigsten Methoden erwähnen, vermittels welcher das Palladium aus dem Platinerze rein erhalten werden kann.

v. Schneider[1]) empfiehlt folgendes Verfahren. Die Lösung der Platinmetalle in Königswasser wird längere Zeit mit einem bedeutenden Überschuß von Ätznatron gekocht, wodurch alle höheren Chloride der Platinmetalle mit Ausnahme des Platins selbst in niedere Chloride übergeführt werden. Man säuert mit Salzsäure an, fällt mit Salmiak den größten Teil des Platins aus, und scheidet aus dem siedendheißen Filtrat die übrigen Platinmetalle durch Einstellen eines Kupferblechs ab. Nachdem man durch Behandeln mit Salpetersäure aus dem Metallpulver Palladium und Kupfer gelöst hat, wird das erstere durch Schütteln mit Quecksilber aus der Lösung entfernt.

Bunsen[2]) verfährt auf folgende Weise. Die durch Eisen niedergeschlagenen Platinmetalle glüht er mit Chlorammonium im hessischen Tiegel und dampft dann das Produkt mit dem zwei- bis dreifachen Gewichte roher Salpetersäure bis zur Syrupkonsistenz ein; aus der Lösung, die Platin als Chlorid, Palladium als Chlorür enthält, fällt er Kaliumhexachoroplatineat. In das Filtrat leitet er Chlor bis zur Sättigung

---

[1]) Lieb. Ann. Suppl. 5 (1867), 264.

[2]) Lieb. Ann. **146** (1868), 265.

ein, wodurch das Palladium als zinnoberroter Niederschlag abgeschieden wird, der noch mit geringen Mengen von Platin-, Rhodium- und Iridiumdoppelsalz gemengt ist, daher in in siedendem Wasser gelöst, mit Oxalsäure eingedampft und wieder mit Chlorkaliumlösung aufgenommen wird, wobei fast reines Platinsalz zurückbleibt. Aus dem braunen Filtrat kristallisiert zunächst Kaliumtetrachlorpalladoat; der größte Teil des Palladiums bleibt in Lösung und wird nach Entfernung von kleinen Mengen Eisen und Kupfer mittels Natronlauge durch vorsichtige Fällung mit Jodkalium als schwarzes Palladojodid niedergeschlagen. Der Niederschlag hinterläßt beim Erhitzen im Wasserstoffstrom grauschwarzen, reinen Palladiumschwamm.

Roeßler[1]) fällt aus der mit Chlor gesättigten Lösung der Metalle Platin und Palladium gemeinschaftlich durch Kaliumchlorid aus. Nach Reduktion der Chlorosalze im Wasserstoffstrom wird durch Auswaschen mit Wasser das Chlorkalium entfernt und aus der Lösung in Königswasser das Palladium durch Quecksilbercyanid als Cyanür gefällt. Größere Mengen der Chlorosalze werden durch Glühen bei Luftabschluß zersetzt, die Rückstände in Wasser gelöst und die Metalle durch Zink gefällt; bei der Behandlung mit Salpetersäure geht Palladium in Lösung.

Eine ziemlich einfache Methode zur Reingewinnung des Palladiums schlug Wilm[2]) vor. Das Platin wird aus der Lösung durch Kaliumchlorid gefällt, das Filtrat mit überschüssigem Ammoniak gekocht und nach nochmaligem Filtrieren mit Salzsäure gesättigt. Nach einiger Zeit scheidet sich ein Niederschlag ab, der entweder — wenn rein gelb — aus fast reinem Palladosamminchloridbesteht, oder — wenn schmutzig gelb — noch durch geringeMengen von Rhodium verunreinigt ist. Durch wiederholtes Behandeln des Niederschlages mit Ammoniak und Salzsäure erhält man außerordentlich reines Palladosamminchlorid, das, im Wasserstoffstrom geglüht, reines Palladium hinterläßt.

Henri Sainte-Claire Deville und H. Debray[3]) stellten

[1]) Roeßler. W. J. 1866, 175.

[2]) Wilm. Ber. 1880, 1198; 1881, 629; 1882, 241.

[3]) Du Platine et des Métaux qui l'accompagnent. Ann. Chim. Phys. [3] 56 (1859), 385.

das Palladium folgendermaßen rein dar. Zunächst werden Osmium und Iridium mit Silber entfernt und dann aus der Lösung Platin und Iridium als Ammoniumchlorosalze gefällt. Das eingedampfte Filtrat, das noch Palladium, Rhodium, Gold, Eisen und Kupfer enthält, wird mit Schwefelammonium und Schwefelblumen behandelt und nach dem Eintrocknen in reduzierender Atmosphäre geglüht, wobei die Edelmetalle als solche, Kupfer und Eisen dagegen als Schwefelverbindungen erhalten werden.

Palladium, Kupfer und Eisen werden in konzentrierter Salpetersäure bei 70° gelöst. Beim Glühen des Rückstandes der eingedampften Lösung erhält man die Oxyde, aus denen sich Kupfer und Eisen mit Salzsäure extrahieren lassen, während das Palladium zurückbleibt.

Cox[1]) veröffentlichte ein Verfahren, um Palladium aus dem palladiumhaltigen Golde zu isolieren. Man schmilzt den brasilianischen Goldstaub mit dem gleichen Gewichte Silber und etwas Kaliumnitrat zusammen, gießt die erhaltene Legierung in Stangen und schmilzt sie noch einmal im Graphittiegel mit dem gleichen Gewichte Silber unter Umrühren zusammen; hierauf wird die Legierung durch Granulieren zerteilt und die feinen Metallkörner werden mit verdünnter Salpetersäure in einer Porzellanschale erwärmt, bis keine Einwirkung mehr erfolgt. Gold bleibt zurück, während aus der salpetersauren Lösung Silber mit Kochsalz und Palladium nebst Kupfer und Blei durch Zink gefällt wird. Hierauf wird das schwarze Pulver wieder in Salpetersäure gelöst und das Palladium aus dieser Lösung durch wiederholtes Übersättigen mit Ammoniak und Salzsäure als Palladosamminchlorid ausgeschieden.

F. Mylius und R. Dietz behaupteten mit Recht noch im Jahre 1898, daß die Verwendung der Platinmetalle zu wissenschaftlichen Zwecken durch die Unreinheit der käuflichen Präparate wesentlich erschwert sei, welche eine weitere, sehr zeitraubende Reinigung im Laboratorium notwendig mache. Dem entgegen möchte ich darauf hinweisen, daß das zu unseren Versuchen dienende Palladium sich durch größte Reinheit auszeichnet, daß aber auch die übrigen Platinmetalle, Iridium, Rhodium,

---

[1]) Cox. Phil. Mag. 23, 16; Dammer, Anorgan. Chemie 3, 875.

[2]) Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. S. 102. Dorpat 1854.

Ruthenium und Osmium für besondere Zwecke jetzt in höchster Reinheit von der Technik geliefert werden.

Leider ist es nicht möglich, die Reindarstellung des uns überlassenen Materials zu schildern, da uns die Firma W. C. Heräus in Hanau, der wir das eigens zu dem Zwecke einer Atomgewichtsbestimmung hergestellte Palladium verdanken, mitteilte, daß sie die Reindarstellung der Platinmetalle als Fabrikgeheimnis betrachte.

Geschichtliches.

Die ersten Versuche, das Atomgewicht des Palladiums zu bestimmen, stellte Berzelius[1]) an, der aus dem Verhältnis Pd : S im Jahre 1813 die Zahl 113,8 und im Jahre 1826 das Atomgewicht 114,3 ermittelte.

Aus dem Verhältnis Pd : $HgCl_2$ fand er im Jahre 1813 die Zahl 112,6.

Einige Jahre später erneuerte er seine Versuche durch die Reduktion des Kaliumtetrachloropalladoats mit Wasserstoff und berechnete das Atomgewicht aus dem Gehalt des Salzes an Metall und an Chlorkalium zu 106,5.

Die nächste Neubestimmung wurde erst 61 Jahre später von E. H. Keiser[2]) ausgeführt. Keiser reduzierte das reine, gelbe Palladosamminchlorid im Wasserstoffstrom, verflüchtigte das Chlorammonium durch stärkeres Erhitzen und ersetzte nach Erniedrigung der Temperatur das Wasserstoffgas durch einen trockenen Luftstrom bis zum vollständigen Erkalten. Das auf diese Weise reduzierte Palladium ergab das Atomgewicht 106,54. Da die Verfasser die Temperatur, bei der sie die Umwechslung des Wasserstoffs mit dem trockenen Luftstrom vornahmen, nicht genau angeben, so läßt sich kritisch über ihre Versuche nur wenig sagen; immerhin wäre es denkbar, daß diese Versuchsanordnung größere Fehlerquellen in sich einschließt, als sie dem Fernerstehenden direkt auffallen möchten.

Drei Jahre später haben G. H. Bailey und Th. Lamb[3])

---

[1]) Berzelius. Pogg. Ann. 13 (1828), 45.

[2]) E. H. Keiser. Amer. Chem. J. 11 (1889), 398 und Chem. News 59 (1889), 262.

[3]) G. H. Bailey und Th. Lamb. J. chem. Soc. 61 (1892), 745 und Chem. News. 66 (1892), 35.

ebenfalls Palladosamminchlorid zu Metall reduziert, nachdem sie gefunden hatten, daß sowohl Palladocyanid als auch Kaliumtetrachloropalladoat und andere Verbindungen für Atomgewichtsbestimmungen unbrauchbar sind. Sie stellten zum Zwecke ihrer Bestimmung das im Wasserstoffstrom reduzierte Metall mit dem Schiffchen in ein Porzellanrohr, welches evakuiert und dann in einem Holzkohlenofen auf Rotglut erhitzt wurde; die Gase, die sich in dem Rohr entwickelten, wurden mit einer Pumpe abgesaugt. Die auf diese Weise erhaltenen Resultate wichen für eine Atomgewichtsbestimmung zu stark voneinander ab und ergaben als Mittel den Wert 105,731.

Noch im gleichen Jahre publizierten Harry F. Keller und F. Smith[1]) eine Neubestimmung, in der sie mit Hilfe einer elektrolytischen Bestimmungsmethode den Palladiumgehalt im Palladosamminchlorid ermittelten; das Mittel aus ihren Versuchen ist 107,191.

A. Joly und E. Leidié[2]) erhielten im Jahre 1893 durch Elektrolyse der Kaliumtetrachloropalladoats als Mittelwert von nur vier Versuchen die Zahl 105,709 als vorläufiges Ergebnis.

Edward H. Keiser und Mary B. Breed[3]) wiederholten im Jahre 1894 durch Reduktion des Palladosamminchlorids Keisers frühere Bestimmungen mit der größten Sorgfalt und erhielten im Mittel von fünf Analysen fast genau den früheren Wert, nämlich 106,518.

Willet Lepley Hardin[4]) analysierte im Jahre 1899 das Pallado-di-Anilin-Chlorid, bezw. -Bromid und das Ammoniumtetrabromopalladoat und erhielt im Mittel von 16 Versuchen den hohen Wert 107,014.

Bevor ich nun des näheren auf die in allerneuester Zeit ausgeführten Versuche eingehe, möchte ich in Kürze auf einige Fehlerquellen hinweisen, die den Methoden der erwähnten Forscher anhaften und vielleicht die Ursache bilden können, daß die einzelnen Werte der früheren Bestimmungen so große Abweichungen untereinander zeigen.

---

[1]) Harry F. Keller u. F. Smith. Amer. Chem. J. **14** (1892), 423.

[2]) A. Joly und E. Leidié. Compt. rend. **116** (1893), 146.

[3]) Edward H. Keiser und Mary B. Breed. Amer. chem. J. **16** (1894), 20.

[4]) Willet Lepley Hardin. Amer. Chem. J. **21** (1899), 943.

Da bekanntlich Palladiumschwamm bis zum 1000fachen seines Volumens Wasserstoff aufzunehmen vermag, da bei den meisten der beschriebenen Versuche der Wasserstoff des reduzierten Palladiums durch einen Luftstrom anstatt durch ein indifferentes Gas verdrängt wurde, und da ferner niemals angegeben worden ist, bei welcher Temperatur der Wasserstoff durch Luft ersetzt worden ist, so könnte katalytisch Wasser gebildet und so das Gewicht des zurückbleibenden Palladiums erhöht worden sein. Der überaus hohe Wert von Hardin dürfte vielleicht daraus zu erklären sein, daß, worauf die im hiesigen Laboratorium gesammelten Erfahrungen hinweisen, das Palladium durch Verbrennung von organischen Palladosamminverbindungen nicht absolut rein zu erhalten sein wird. Eine Hauptursache der großen Abweichungen scheint mir vor allem in der Verschiedenheit der analytischen Methoden zu liegen; ferner gibt keiner der genannten Autoren die Reinigungs- und Darstellungsweise der benützten Reagentien an, deren Kenntnis von höchstem Interesse für die Beurteilung der Bestimmungen wäre.

In neuester Zeit, im Jahre 1905, veröffentlichte R. Amberg [1]) eine Arbeit über das Palladium, in der er das Atomgewicht 106,7 fand. Er ging vom Palladosamminchlorid aus und schied das Metall auf elektrolytischem Weg aus dieser Verbindung ab.

In demselben Jahre wurde nun im hiesigen Laboratorium von A. Gutbier und A. Krell [2]) eine Bestimmung des Atomgewichtes des Palladiums ausgeführt, welche als Mittelwert 106,72 ergab.

A. Gutbier und A. Krell benützten zu ihren Untersuchungen wieder das Palladosamminchlorid, das im Wasserstoffstrom reduziert wurde und als metallisches Palladium zur Wägung kam.

Die beiden von R. Amberg und von A. Gutbier und A. Krell erhaltenen Resultate zeigen eine befriedigende Übereinstimmung, obwohl sie mit ganz verschiedenem Ausgangsmaterialien und nach verschiedenen Methoden erhalten worden sind.

A. Gutbier nahm deshalb am Anfange dieses Jahres in Gemeinschaft mit M. Woernle eine weitere Revision des Atom-

---

[1]) Richard Amberg. Lieb. Ann. **341** (1905), 235.

[2]) Dissertation von A. Krell. Erlangen 1906.

gewichtes vor und benützte zu diesem Zwecke dieselbe Methode wie R. Amberg zur Zerlegung des Palladosamminchlorids.

Der nach diesen Verfahren erhaltene Wert 106,708 stimmt ebenfalls sehr befriedigend mit den von R. Amberg und von A. Gutbier uud A. Krell gefundenen Werten überein.

Die Tabelle gibt eine klare Übersicht über die bis jetzt erfolgten Bestimmungen.

Jahr	Autor	Aus dem Verhältnis	H = 1,008 O = 16,00
1813	Berzelius	Pd : S Pd : $HgCl_2$	113,8 112,6
1826	Berzelius	Pd : S	114,3
1828	Berzelius	K_2PdCl_4 : Pd K_2PdCl_4 : Cl_2 K_2PdCl_4 : K_2Cl_2	106,5
1889	Keiser	$Pd(NH_3Cl_2)$: Pd	106,54
1892	G. H. Bailey u. Th. Lamb	$Pd(NH_3Cl)_2$: Pd $Pd(NH_3Cl)_2$: Cl_2	105,731
1892	Keller und Smith	$Pd(NH_3Cl)_2$: Pd	Maximum 107,191
1893	Joly und E. Leidié	K_2PdCl_4 : Pd	Minimum 105,709
1894	Keiser und Breed	$Pd(NH_3Cl)_2$: Pd	106,518
1899	W. L. Hardin	$Pd(C_6H_5NH_2Cl)_2$:Pd $Pd(C_6H_5NH_2Br)_2$: Pd $(NH_4)_2PdBr_4$: Pd	107,014
1905	R. Amberg	$Pd(NH_3Cl)_2$: Pd	106,7
1905	A. Gutbier u. A. Krell	$Pd(NH_3Cl)_2$: Pd	106,72
1907	A. Gutbier und M. Woernle	$Pd(NH_3Cl)_2$: Pd	106,708

Um nun ein endgültiges Urteil über die Richtigkeit der Werte von R. Amberg und von A. Gutbier, A. Krell und M. Woernle zu liefern, war mir von Herrn Professor Dr. A. Gutbier die Aufgabe gestellt worden, das analoge Palladosamminbromid ebenfalls im Wasserstoffstrom zu reduzieren und aus dem Verhältnis des verflüchtigten Bromammoniums zu dem abgeschiedenen Metall das Atomgewicht festzulegen.

Die angewandten Reagentien.

Das zu vorliegender Untersuchung ausschließlich verwendete Wasser war auf folgende Weise gereinigt worden. Das destillierte Wasser des Laboratoriums wurde in einer ca. 8 l fassenden Flasche ungefähr eine Woche über reinstem Kalk stehen gelassen und dann in kleinen Portionen aus einer sorgfältigst gereinigten Platinretorte destilliert.

Selbstverständlich wurde hierbei nur die mittlere Fraktion aufgefangen. Dieses schon ziemlich reine Material wurde dann mit etwas Kaliumpermanganat in der Platinretorte, die mit einem eigens zu diesem Zweck hergestellten und nur zur Destillation von reinstem Wasser benützten Kühlrohre aus reinem Quarz verbunden war, zum zweiten Male in kleinen Portionen destilliert.

Das Kühlrohr aus Quarz wie überhaupt alle zur Atomgewichtsbestimmung benützten Glas- und Porzellangeräte wurden vor jedesmaliger Benützung erschöpfend mit Wasser ausgedämpft. Überdies sind die benützten Gefäße, mit Ausnahme des neuen Quarzkühlers, schon jahrelang zu demselben Zwecke im hiesigen Laboratorium im Gebrauch.

Dieses so bereitete Wasser erwies sich chemisch als rein und hinterließ, in größerer Menge verdampft, nicht den geringsten wägbaren Rückstand. Zur Aufbewahrung des reinsten Wassers wurden ausgedämpfte, braune Flaschen mit gut eingeschliffenen Glasstöpseln verwandt; selbstverständlich wurde das Wasser unmittelbar vor dem Gebrauche nochmals destilliert.

Das zur Verwendung gelangte Ammoniak wurde aus reinem, konzentriertem Ammoniak durch Destillation gewonnen. Das in einem ausgedämpften Kolben entwickelte Gas leitete man durch mehrere mit Natronkalk gefüllte Trockenapparate und fing es in einer vorgelegten Flasche, die mit reinstem Wasser gefüllt war, auf.

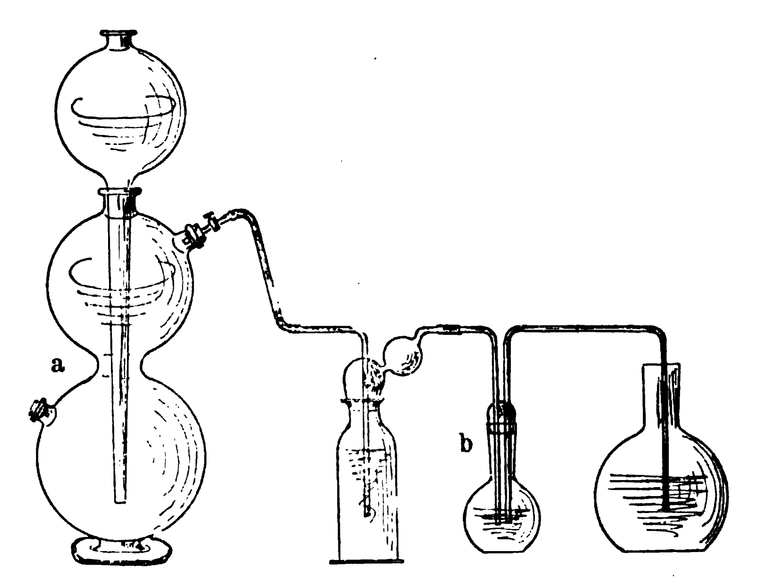
Die Darstellung der in großen Mengen benötigten Bromwasserstoffsäure geschah auf folgende Weise. Es wurde zu diesem Zwecke reines, von der Firma Merck geliefertes Brom benützt, das zunächst von mir nach einem von G. P. Baxter[1]) angegebenen Verfahren gereinigt wurde. Aus einem Teile des

---

[1]) G. P. Baxter. Z. Anorg. Chem. 50 (1906), 389.

Broms wurde zunächst mit Hilfe von reinstem Kalk und Ammoniak Calciumbromid dargestellt, in welchem dann der Rest des Broms gelöst wurde. Darauf wurde die Lösung abdestilliert, das Destillat mit Wasser bedeckt und durch Einleiten von reinem, arsenfreiem Schwefelwasserstoff in Bromwasserstoffsäure übergeführt. Das zur Entwicklung von reinem Schwefelwasserstoff notwendige Schwefeleisen wurde durch Fällen einer reinen Ferrosulfatlösung mit reinem Schwefelammonium erhalten; nachdem der Niederschlag mit destilliertem Wasser gründlich ausgewaschen worden war, zersetzte man das Schwefeleisen mit reinster, verdünnter Schwefelsäure und wusch das entweichende Gas sorgfältig mit reinstem destillierten Wasser.

Die folgende Figur veranschaulicht den Apparat, in dem aus Brom und Schwefelwasserstoff die Bromwasserstoffsäure dargestellt wurde; a ist der Schwefelwasserstoffapparat, b der Kolben, in dem sich das mit Wasser bedeckte Brom befindet.



Der Schwefel, der sich bei der Bildung von Bromwasserstoffsäure abscheidet, wurde durch wiederholtes Filtrieren durch doppelte, säurefeste Filter von der Säure getrennt. Nach der Filtration vom gefällten Schwefel und Schwefelbromid wurde die Säure unter gelegentlichem Zusatz von geringen Mengen Kaliumpermanganat zur Entfernung des Jods gekocht. Endlich

wurde die Bromwasserstoffsäure mit der äquivalenten Menge von kristallisiertem Permanganat erhitzt, wodurch das Brom in Freiheit gesetzt wurde; es wurde in einem mit Eis gekühlten Kolben aufgefangen.

Da sich bei der ersten, soeben beschriebenen Reinigung des Broms herausgestellt hatte, daß die durch Einleiten von Schwefelwasserstoff erhaltene Säure nur sehr schwer von dem sich ausscheidenden Schwefel zu trennen war, so benützte man weiterhin folgende Methode zur Reindarstellung der Bromwasserstoffsäure.

In einem gut ausgedämpften Erlenmeyerkolben wurde eine Portion sorgfältigst gereinigten, durch Erhitzen dargestellten roten Phosphors in unserem reinstem Wasser aufgeschlämmt. Dann wurde unter beständigem Schütteln des Kolbens reinstes Brom mittels eines Tropftrichters hinzugegeben. Das Brom mußte sehr vorsichtig und langsam zugefügt werden, da die Einwirkung spontan und unter Wärmeentwicklung, ja sogar manchmal unter Feuererscheinung vor sich geht, wenn man zu rasch arbeitet. Trotz des sehr langsam erfolgenden Zusatzes des Broms erhitzte sich nach längerer Einwirkung der Inhalt des Kolbens so stark, daß eine Kühlung erforderlich war, die man durch fließendes Wasser erreichte. Etwa entweichender Bromwasserstoff wurde durch eine mit reinstem Wasser gefüllte Vorlage aufgenommen.

Nachdem die so erhaltene Bromwasserstoffsäure etwas verdünnt worden war, wurde sie zur Entfernung des überschüssigen Phosphors durch ein säurefestes Filter filtriert.

Um die auf so mühsamem Wege erhaltene Bromwasserstoffsäure von der noch mit in Lösung befindlichen phosphorigen Säure und Phosphorsäure zu befreien, destillierte man sie aus dem Ölbade, da bei der Verwendung eines Asbestdrahtnetzes infolge des starken Stoßens der Flüssigkeit, das auch durch die bekannten Vorsichtsmaßregeln nicht verhindert werden konnte, ein Springen des Destillationsgefäßes zu befürchten war.

Natürlich wurde auch jetzt nur die mittlere Fraktion des Destillats aufgefangen und weiter destilliert, nachdem man sich durch sehr sorgfältig und von verschiedenen Beobachtern mit großer Geduld angestellte Prüfungen davon überzeugt hatte, daß das Destillat frei selbst von den geringsten Spuren einer Phosphorverbindung war und außer Brom kein anderes Halogen enthielt.

Da es jedoch möglich gewesen wäre, daß trotzdem Spuren von Chlor, die mit den bekannten Methoden nicht mehr nachzuweisen sind, in der Säure vorhanden gewesen wären, wurde sie unter Zugabe einer geringen Menge einer $^1/_{100}$-Normalkaliumpermanganatlösung nochmals destilliert, wobei wiederum nur die mittlere Fraktion aufgefangen wurde. Der Destillationsapparat bestand aus einem großen Fraktionierkolben mit langem Halse und Tropfenfänger, um ein Überspritzen von Flüssigkeit in die Vorlage zu verhindern, und aus einem Liebigschen Kühler.

Der ganze Apparat war längere Zeit mit Wasser und Bromwasserstoffsäure ausgedämpft worden; die Verbindungen und Verschlüsse bestanden bei diesem, wie beisämtlichen anderen Apparaten, nur aus gut schließenden Glasschliffen und Glashähnen. Um eine Zersetzung der heißen Bromwasserstoffdämpfe durch Licht zu verhindern, waren sämtliche Glasteile des Apparates mit schwarzem Papier in mehrfacher Lage umwickelt.

Bezüglich der Konstante des Broms scheint irgendwelche Unsicherheit nicht zu bestehen. Denn Richards, der im Verein mit mehreren Mitarbeitern durch Analyse von Bromiden mehrere durch außerordentliche Exaktheit ausgezeichnete Atomgewichtsbestimmungen verschiedener Elemente ausführte, hat bei seinen vergleichenden Bestimmungen immer einen mit der Stasschen Konstante identischen Wert erhalten, und er selbst bevorzugt jederzeit die Analyse der Bromide gegenüber anderen Bestimmungsmethoden.

Die von der Firma Merck gelieferte reinste Salpetersäure zeigte wieder als einzige Verunreinigung eine ganz minimale Spur Eisen. Die Säure wurde, um auch dieses zu entfernen, in kleinen Portionen aus einer Platinretorte destilliert, wobei nur die mittlere Fraktion weitere Verwendung fand. Obwohl nach der Destillation nicht die geringste Spur einer Verunreinigung mehr nachgewiesen werden konnte, wurde die Säure nochmals fraktioniert und schließlich unmittelbar vor dem Gebrauche abermals diesem Reinigungsprozeß unterworfen.

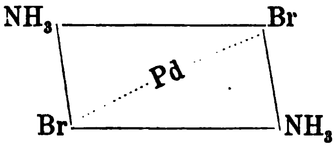
Darstellung des Analysenmaterials.

Das Palladium wurde auf dem Wasserbade in einem sorgfältig gereinigten Erlenmeyerkolben in Bromwasserstoffsäure unter Zugabe einiger Tropfen reinster Salpetersäure zu Palladobromid

gelöst und hierauf in einer ausgedämpften Porzellanschale einige Male mit Bromwasserstoffsäure abgeraucht, um die noch vorhandene Salpetersäure vollständig zu entfernen. Das Palladium löste sich nach und nach vollständig auf.

Das Abrauchen der Säure nahm ziemlich viel Zeit in Anspruch, da sich die letzten Reste von Flüssigkeit auf dem Wasserbad nur schwer vertreiben ließen; eine höhere Temperatur konnte aber natürlich nicht zugelassen werden. Das Palladobromid wurde sodann in möglichst wenig Bromwasserstoffsäure wieder gelöst und diese Lösung durch ein gehärtetes Filter direkt in eine Platinschale filtriert, die reines Ammoniak enthielt. Hierbei entstand ein rötlich brauner Niederschlag, das dem Vauquelinschen Salz analoge Bromid, das nach den Untersuchungen von Jörgensen[1]) als eine Verbindung von Palladodiamminbromid und Palladobromid aufzufassen ist, und dem die Formel $Pd(NH_3)_4Br_2 \cdot PdBr_2$ zukommt. Bei längerem Erhitzen mit Ammoniak auf dem Wasserbade färbte sich dieses Salz gelb, indem es in Palladosamminbromid überging; letzteres war in Ammoniak klar löslich.

Das Palladosamminbromid, das dieselbe prozentuale Zusammensetzung wie die dem Vauquelinschen Salz analoge Bromverbindung besitzt, hat nach Werner[2]) folgende Struktur:



Die schwach gelb gefärbte Lösung des Palladosamminbromids wurde in einen Erlenmeyerkolben filtriert, der Bromwasserstoffsäure enthielt, wodurch wiederum rein gelbes Palladosamminbromid gefällt wurde.

Nachdem das Salz durch Dekantieren mit Wasser möglichst vom Bromammonium befreit worden war, wurde der Niederschlag mittelst der Saugpumpe filtriert und des öfteren mit reinem Wasser ausgewaschen. Der Lösungs-, Fällungs- und Auswaschungsprozeß wurde dreimal wiederholt, um ein reines Präparat zu erhalten.

---

[1]) Gmelin-Kraut 3, 1235.

[2]) Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorgan. Chemie. Braunschweig, Vieweg & Sohn. 1905.

Da die zur Verfügung stehenden Platingefäße nicht groß genug waren, um die ganze Menge des Bromids auf einmal zu verarbeiten, wurde auf dieselbe Weise mit einer zweiten und dritten Portion des durch Auflösen des Palladiums erhaltenen Palladobromids verfahren.

Das zuletzt, d. h. nach dreimaliger Wiederholung des oben beschriebenen Prozesses gewonnene Produkt wurde durch Dekantieren sorgfältig gewaschen, dann in kleinen Portionen auf säurefeste Filter gebracht und ohne Anwendung der Saugpumpe intensiv mit reinstem Wasser ausgewaschen, das mindestens zwanzig Mal erneuert wurde, um die letzten Spuren des Ammoniumbromids sicher zu entfernen. Der Niederschlag wurde schließlich mittels der Saugpumpe möglichst trocken gesaugt und dann mit einem ausgeglühten Platinspatel in eine Platinschale übergeführt, wobei natürlich die am Filter haften gebliebenen Teile nicht berücksichtigt wurden. Die Schale wurde dann in einen mit Schwefelsäure beschickten Exsikkator gebracht, wo sie längere Zeit im Vakuum belassen wurde.

Darauf wurde sie im Trockenschrank noch einige Tage lang auf 105°—110° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt, wobei natürlich peinlich darauf geachtet wurde, daß die Temperatur nie höher stieg.

Das auf die geschilderte Weise dargestellte Präparat war äußerst rein. Natürlich gingen durch das häufige Auswaschen beträchtliche Mengen des Palladosamminbromids verloren, doch konnten wir uns diese Verschwendung infolge der relativ großen Mengen von Palladium, die uns zur Verfügung standen, gestatten.

Die zum Abfiltrieren des Palladosamminbromids angewandten säurefesten Filter waren vorher längere Zeit mit bromwasserstoffhaltigem, reinem Wasser digeriert und dann quantitativ mit reinstem Wasser ausgewaschen worden.

Die Reindarstellung des Analysenmaterials erfolgte in einem Zimmer, welches vollständig für meine Untersuchungen reserviert war; so wurde verhütet, daß das Präparat mit Salzsäuredämpfen oder mit anderen schädlichen in der Laboratoriumsluft gewöhnlich sich findenden Produkten in Berührung kommen konnte.

Wage und Gewichte.

Zur Wägung benützte ich die von W. Spoerhase gelieferte Wage, deren Einrichtung hier kurz geschildert werden möge.

Die Wage ist derart eingerichtet, daß die Auflegung der Gewichte mittels eines Hebels von außen erfolgt, so daß die Wage während der Wägung geschlossen bleiben kann. Zu diesem Zwecke ist die rechte Schale der Wage durch ein Gehänge ersetzt, in dem für jedes der cylinderförmigen Gewichte eine Auflegestelle vorhanden ist. Die Gewichte werden in schwebender Lage über ihren Auflegestellen durch Hebel festgehalten. Die Wage ist mit zwei Skalen versehen, einer Makroskala und einer an der Zunge der Wage befestigten Mikroskala; an der letzteren erfolgen die Ablesungen durch ein Mikroskop.

Die Wage ist derart justiert, daß für 10 mg der Zeiger 10 Grad Ausschlag gibt, mithin für 1 mg 1 Grad. Für die mikroskopische Ablesung ist jeder dieser Grade wieder in zehn Teile geteilt, so daß sich 0,1 mg direkt ablesen lassen; da die Wägungen mittels der Schwingungsmethode ausgeführt wurden, konnte auch die fünfte Dezimale noch genau bestimmt werden. Der Nullpunkt, der während der ganzen Zeit recht konstant blieb, wurde vor und nach jeder Wägung ermittelt; mit dem Durchschnitt beider Werte wurde gerechnet.

Das kostbare Instrument steht in einem Wägezimmer für sich allein, zu welchem niemand sonst Zutritt hat; die Gewichte sind von der Normaleichungskommission geeicht.

Bestimmung des Atomgewichtes.

Die Bestimmungen wurden in derselben Weise durchgeführt wie die von A. Krell und von M. Woernle, nur wurde ein etwas vereinfachter Reduktionsapparat benützt, der im folgenden kurz beschrieben sei (s. die Figur auf der beigegebenen Tafel).

Wasserstoff wurde in einem mit Steigröhre versehenen Kippschen Apparate (K_1) aus reinstem arsenfreien Zink, das man vorher platiniert hatte, und aus destillierter, verdünnter Schwefelsäure entwickelt und durch zwei Waschflaschen geleitet, von denen die eine mit reinster Natronlauge (W_1), die zweite mit Kaliumpermanganatlösung (W_2) gefüllt war. Zwischen diesen beiden Waschflaschen und der mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Trockenflasche (W_4) war zur genaueren Regulierung des Gasstromes ein Glashahn (Q_4) eingeschaltet worden; in dieselbe Flasche (W_4) mündete ebenfalls nach Zwischenschaltung

eines Glashahnes (Q_2) das vom Kohlendioxydentwicklungsapparate (K_2) kommende Gasableitungsrohr.

Die Kohlensäure entwickelten wir aus Marmor, den wir durch Auskochen mit Wasser von Luft befreit hatten, mit reinster verdünnter Salzsäure und wuschen sie in der Flasche (W_3) mit Natriumbicarbonatlösung.

Aus der mit Schwefelsäure beschickten Waschflasche (W_4) trat das Gas in eine auf einem kleinen Verbrennungsofen zur Rotglut erhitzte, mit Kupferspiralen gefüllten Verbrennungsröhre (R) und gelangte von hier durch eine mit Palladiumasbest beschickte Kugelröhre (P), durch ein Chlorcalciumrohr (C_1) und eine lange mit sorgfältig gereinigtem Phosphorpentoxyd gefüllte Röhre (T) in das Glasrohr (Re), in welchem die Reduktion vorgenommen wurde.

Ein Chlorcalciumrohr (C_2) sowie zwei mit Natriumbicarbonatlösung (W_5) und mit konzentrierter Schwefelsäure (W_6) beschickte Waschflaschen schließen den Apparat ab.

Mit Hilfe aller dieser Einrichtungen war es möglich, je nach Wunsch Wasserstoff oder Kohlendioxyd durch den Apparat zu leiten, die Substanz also je nach Bedarf in dem einen oder anderen Gase zu erhitzen.

Die Bestimmungen selbst wurden wie folgt ausgeführt.

Große und breite Porzellanschiffchen aus Meißner Porzellan wurden in Salpeter- und Bromwassersoffsäure mehrere Stunden ausgekocht, dann mit Wasser gereinigt und schließlich in reinem Wasser selbst nochmals längere Zeit ausgekocht.

Nachdem sie sorgfältigst mit einem seidenen Tuche getrocknet waren, wurden sie je zehn Minuten vor dem Gebläse geglüht, dann nach kurzem Erkalten in die bekannten zu diesem Zwecke dienenden Wägeröhrchen, die mit zwei vorzüglich eingeschliffenen und absolut luftdichten Glasstopfen versehen waren, eingeschoben, zwei Stunden an der Wage stehen gelassen und dann zur Wägung gebracht. Dies wurde so oft wiederholt, bis dreimal hintereinander konstantes Gewicht erreicht wurde.

In das so vorbereitete Schiffchen wurden ca. $1^1/_2$—$2^1/_2$ g des reinsten Palladosamminbromids eingetragen und im Trockenschranke bei 105° zwei Stunden lang erhitzt; nach abermaligem, zweistündigem Stehen im Wägezimmer wurde das Schiffchen mit Substanz gewogen. Sobald konstantes Gewicht

erreicht war wurde das Schiffchen nun vorsichtig in das Glasrohr eingeschoben, die Apparate luftdicht verbunden und, nachdem zuvor zur Vermeidung von Knallgas alle Luft durch Kohlensäure verdrängt worden war, ein langsamer Wasserstoffstrom hindurchgeleitet. Dann begannen wir ungefähr zwei Finger breit vor der Stelle, an der sich das Porzellanschiffchen befand, mit einem Mikrobrenner schwach zu erwärmen und führten durch fächelndes Erhitzen die Zersetzung des Präparates herbei. Diese Zersetzung verläuft außerordentlich ruhig, indem sich das durch Katalyse gebildete Bromammonium langsam verflüchtigt, und sich teils auf dem unzersetzten Palladosamminbromid, teils an der Röhre niederschlägt.

So einfach dieser Prozeß aussieht, so fanden wir trotzdem, daß er nicht so glatt verläuft, denn die letzten Reste des Bromammoniums haften in dem fein verteilten Palladiumschwamm ziemlich fest, so daß zu ihrer endgültigen Vertreibung eine Steigerung der Temperatur notwendig ist. War dies erreicht, so trieb man das Bromammonium durch Erhitzen in der Röhre weit von dem Porzellanschiffchen fort, um ein Zurücksublimieren in das Palladium zu verhindern.

Bekanntlich nimmt nun ein derartig fein verteiltes Palladium, wie es hier vorliegt, beim Abkühlen im Wasserstoffstrom relativ große Mengen von Wasserstoff auf, um mit ihm das sogenannte Wasserstoffpalladium zu bilden. Unser eifrigstes Bestreben mußte sein, die Bildung dieses Produktes zu verhindern, da das mit Wasserstoff beladene Palladium nicht an die Luft gebracht werden kann, ohne zu erglühen, d. h. mit dem Sauerstoff der Luft infolge der katalytischen Eigenschaften des Palladiums Wasser zu bilden und dieses auf seiner Oberfläche zu verdichten. Wir fanden allerdings wieder, daß ein im Wasserstoffstrom genügend hoch erhitztes Palladium seine feine Verteilung aufgibt, sich in ein kompakteres Produkt verwandelt, das nun seinerseits beim Herausnehmen an der Luft nicht mehr erglüht, aber daß auch ein derartiges Produkt mit Wasserstoff beladen ist, da es beim Erhitzen im Luftstrom Wasser bildet.

Durch einen kleinen Kunstgriff ist es gelungen, diese unangenehmen Erscheinungen vollkommen aufzuheben. Man fand nämlich, daß Palladium, welches, mit Wasserstoff beladen, im Kohlensäurestrom schwach (über 150°) erwärmt wird, die ge-

samte Menge des Wasserstoffes abgibt, ohne von der Kohlensäure in irgendwelcher Weise angegriffen zu werden oder ohne diese irgendwie chemisch zu verändern. Durch die von uns gewählte Konstruktion des Apparates war es uns jeden Augenblick möglich, die Gase (Wasserstoff und Kohlensäure) zu wechseln, ohne daß das Palladium mit irgend einem anderen Gase oder mit Luft in Berührung kam.

Wir verfuhren daher so, daß wir das Palladium, nachdem es durch Zersetzung des Palladosamminbromids im Wasserstoffstrom erhalten war, bis auf ungefähr 200° im Wasserstoffstrom abkühlen und dann Kohlensäure eintreten ließen, unter welcher wir das Palladium nochmals erhitzen. Wir ließen dann im Kohlensäurestrom erkalten, öffneten den Apparat bei C_2 und schoben das Wägeröhrchen ein wenig in das Reduktionsrohr ein; dann führten wir das Schiffchen in das Wägeröhrchen über, verdrängten aus letzterem die Kohlensäure durch reine, trockene und kohlensäurefreie Luft und wogen nach zwei Stunden. Der ganze Prozeß wurde hierauf so oft wiederholt, bis Gewichtskonstanz eingetreten war.

Um uns über die Brauchbarkeit der Methode einerseits und über die Zuverlässigkeit der Resultate andererseits zu orientieren, galt es für uns nachzuweisen, ob das so erhaltene Palladium nicht doch noch Gase auf seiner Oberfläche kondensiert habe. Zu diesem Zwecke brachten wir das mit dem reduzierten Palladium gefüllte Schiffchen in eine aus schwer schmelzbarem Glase bestehende, auf der einen Seite zugeschmolzene Glasröhre mit luftdicht eingeschliffenem Glashahn, welche wir mittels eines Rückschlagventils, ferner einer mit echtem Blattgold gefüllten Kugelröhre mit einer Sprengelschen Quecksilberluftpumpe verbanden. Sobald die Pumpe Sprengelsches Vakuum zeigte, erhitzten wir das Rohr ziemlich stark, konnten aber weder die geringste Spur eines Gases auspumpen, noch auch nach dem im Vakuum erfolgten Erkalten eine Gewichtsveränderung des Schiffchens beobachten. Unter den von uns gewählten Bedingungen erhielten wir das Palladium absolut rein und frei von irgendwelchen Gasen.

Das spezifische Gewicht des Palladosamminbromids.

Um das Atomgewicht vollständig genau berechnen zu können, wurden sämtliche Wägungen auf den luftleeren Raum

reduziert; deshalb war es noch notwendig, eine Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Analysensubstanz vorzunehmen.

Da Palladosamminbromid in Wasser etwas löslich ist, mußte das spezifische Gewicht mit einer Flüssigkeit bestimmt werden, in der unser Präparat vollkommen unlöslich war. Als solche wurde das Toluol gewählt. Ganz reines Toluol des Handels wurde aus einem Ölbade fraktioniert, wobei natürlich nur die bei 110° übergehenden Teile aufgefangen und weiter benützt wurden. Das Toluol besaß schließlich die Dichte 0,89.

Mit dieser Flüssigkeit ermitteln wir das spezifische Gewicht des Palladosamminbromides mit Hilfe eines kleinen Pyknometers und erhielten aus fünf Bestimmungen für die Dichte unserer Analysensubstanz im Mittel den Wert 2,55.

Resultate.

Alles, was für die Beurteilung der von mir ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen irgendwie in Betracht kommt, ist in den voranstehenden Ausführungen angegeben. Es folgen jetzt die erhaltenen Resultate. Ich bemerke nur noch, daß ich mich bei der Vakuumkorrektion der gleichen spezifischen Gewichte bedient habe wie R. Amberg und wie auch A. Gutbier, A. Krell und M. Woernle; nur für die Dichte des Palladosamminbromids wurde der oben angeführte neue Wert eingesetzt.

Ich erhielt folgende Zahlen.

Nr.	Angewandt g $Pd[NH_3]_2Br_2$	Gefunden g Pd.	Gefunden % Pd.	Atomgewicht des Pd.
1	2,06470	0,73274	35,488	106,73
2	1,73455	0,61563	35,492	106,75
3	2,64773	0,93978	35,493	106,76
4	1,29106	0,45821	35,491	106,74
5	2,26758	0,80490	35,495	106,77
6	1,90770	0,67704	35,489	106,74
7	1,77729	0,63082	35,493	106,76

Mittel: 106,75

Zur Berechnung dienten folgende Atomgewichtszahlen: Br = 79,953[1]), N = 14,037[2]) und H = 1,008.

Der Stickstoffwert 14,037 wurde deshalb angenommen, weil er der für das Atomgewicht des Silber heute noch angenommenen Zahl 107,930 entspricht; infolgedessen waren wir auch darauf angewiesen, mit dem von G. P. Baxter für das Atomgewicht des Broms aufgestellten Werte 79,953, welcher ebenfalls auf Silber (Ag = 107,930) bezogen ist, zu rechnen.

Aus diesen Gründen kann das von mir erhaltene Resultat nicht ohne weiteres mit demjenigen verglichen werden, welches A. Gutbier in Gemeinschaft mit A. Krell und M. Woernle gewonnen hatte.

Herr Professor Dr. A. Gutbier hat mir freundlichst die folgenden Tabellen überlassen, in welchen sich die bei der Analyse des Palladosamminchlorids erhaltenen und auf N = 14,037 und Cl = 35,473 umgerechneten Werte finden; so ist es möglich einen Vergleich zu ziehen.

A. Gutbier fand mit A. Krell[3]) und M. Woernle folgende Zahlen.

I. Bei der Reduktion von Palladosamminchlorid im Wasserstoffstrome:

Nr.	Angewandt g $Pd[NH_3]_2Cl_2$	Gefunden g Pd.	Gefunden % Pd.	Atomgewicht des Pd.
1	1,73474	0,87433	50,401	106,77
2	1,91532	0,96524	50,395	106,74
3	3,23840	1,63175	50,387	106,72
4	2,94682	1,48493	50,391	106,73
5	1,83140	0,92296	50,396	106,75

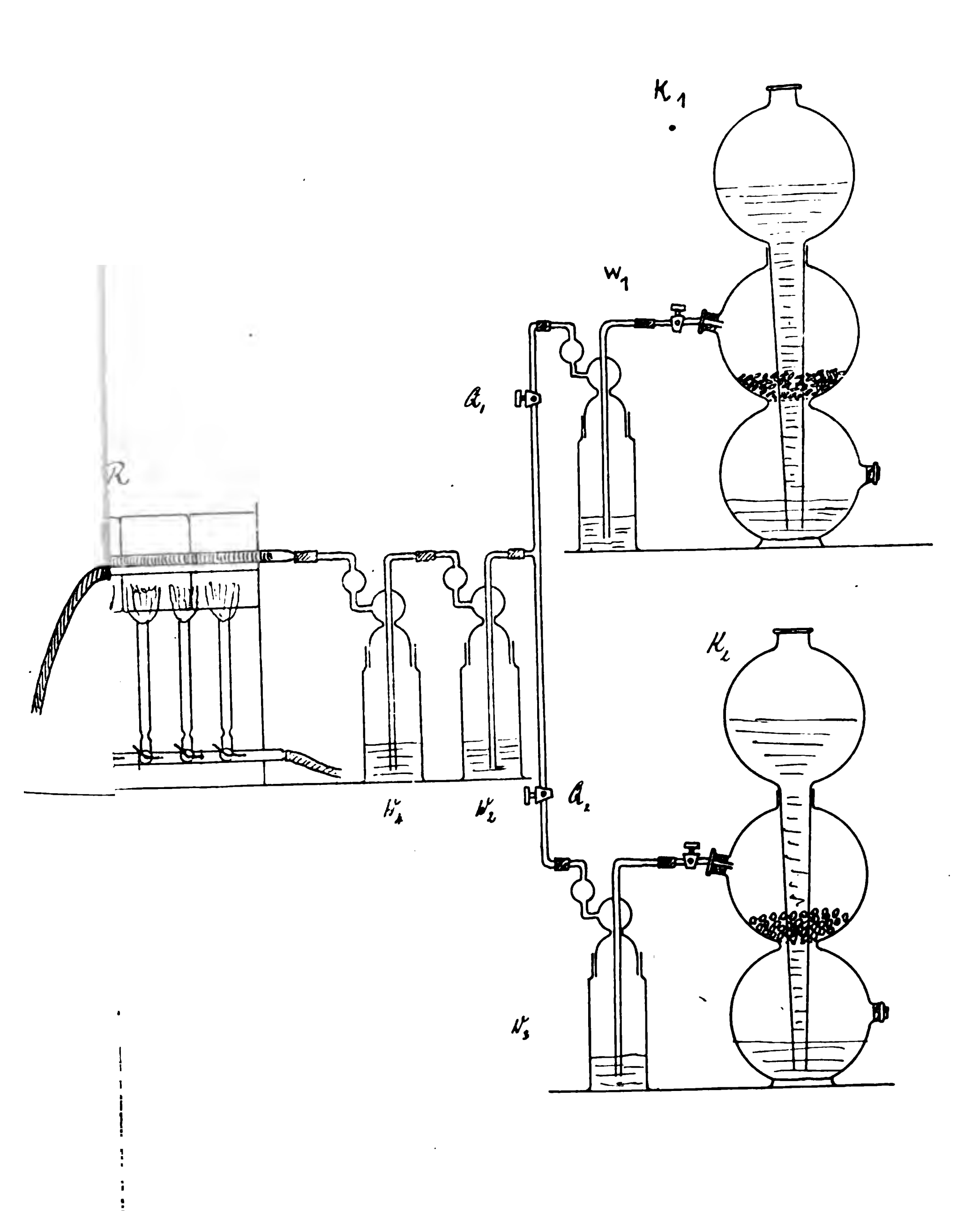
II. Bei der elektrolytischen Bestimmung der gleichen Verbindung:

---

[1]) G. P. Baxter. Z. anorg. Chem. **50** (1906), 389.

[2]) Th. W. Richards und G. S. Forbes. Z. anorg. Chem. **55** (1907), 34.

[3]) Hiemit wird gleichzeitig ein Druckfehler in der Dissertation von A. Krell (a. a. O.) berichtigt.


K 1
W1
A1
R
W1
W2
A2
K2
W3

Nr.	Angewandt g $Pd[NH_3]_2Cl_2$	Gefunden g Pd.	Gefunden % Pd.	Atomgewicht des Pd.
6	1,02683	0,51749	50,396	106,75
7	1,22435	0,61708	50,401	106,77
8	1,46735	0,73944	50,393	106,74
9	0,59796	0,30139	50,403	106,77
10	2,64584	1,33329	50,392	106,74

Das Mittel aus diesen Atomgewichtsbestimmungen beträgt somit 106,748, und das ist ein Wert, der mit der von mir gefundenen Zahl ausgezeichnet übereinstimmt.

Diese vorzügliche Übereinstimmung unserer Resultate sowohl unter sich wie mit den Resultaten der vorher genannten Forscher beweist zweifellos, daß der von der internationalen Atomgewichtskommission für das Palladium festgesetzte Atomgewichtswert zu niedrig ist, und daß die Zahl **106,75** das Verbindungsgewicht des Palladiums repräsentiert.

Die vorliegende Untersuchung wurde im Sommersemester 1907 und im Wintersemester 1907/08 im chemischen Laboratorium der Universität Erlangen ausgeführt.

Es ist mir eine sehr angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. A. Gutbier für die Anregung zu dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Beiträge
zur Geschichte der Naturwissenschaften. XII.

Von Eilhard Wiedemann.

Über Lampen und Uhren.

Über die Uhren habe ich früher mehrfach berichtet, das Folgende enthält einige Ergänzungen. Ausführlicher soll über Lampen gehandelt werden, deren Konstruktion ein Zeugnis für das große Geschick der islamischen Techniker bildet.

I.

Zunächst soll der betreffende Abschnitt aus dem Werk *Fî'l Ḥijal* der *Benû Mûsà* dem Inhalt nach mitgeteilt werden, der sich in der Berliner Handschrift Nr. 5562 fol. 66v ff. befindet[1]). Es sind im ganzen 4 Lampen beschrieben, die die 97.—100. Proposition bilden. — Im Original ist die Reihenfolge der Beschreibungen 1, 2, 4, 3; wir haben dieselben, um besser den Zusammenhang zu wahren, umgestellt.

1. Herstellung einer Lampe (*Sirâǵ*), in welche man [Öl] eingießt und die stets voll bleibt. So oft etwas [von dem Öl] schwindet, tritt ebensoviel wieder ein und das Öl (*Dahn*) erfüllt die Lampe stets ganz und erfährt keine Abnahme. Wer die Lampe sieht, der meint, daß das Feuer von dem Öl (*Zait*) nichts verbraucht[2]).

---

[1]) Den Herren Dr. Ehwald, Dr. Juynboll und Prof. Dr. Stern, die mir die Benützung von Gothaer, Leydener und Berliner Handschriften in hohem Grade erleichtert haben, sei auch an dieser Stelle bestens gedankt; ebenso Herrn Prof. Dr. Jacob für viele freundliche Ratschläge.

[2]) Die Dochte (*Fatîl*) bestehen nach einer später zu besprechenden Schrift aus *Abu'l Qâsim* manchmal aus Seide (*Ḥarîr*), manchmal aus Baumwolle (*Quṭn*). Zum Brennen dient nach *al Zarchûrî* auch das Öl des reinen Naphta.

Auf einer Säule (*Manâra*)[1]) befindet sich ein hohles Gefäß B (Fig. 1), ähnlich den Kürbissen (*Dabba*), das oben eine

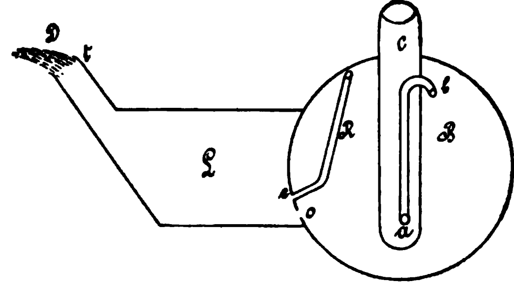


Fig. 1.

Öffnung hat, in diese lötet man ein unten geschlossenes, oben offenes Rohr C, in diesem ist das Rohr ab befestigt, das bei b aus der Wand von B austritt. An der Wand des Leuchters wird eine Lampe L (*Misraǵa*) von der Form, wie sie die Leute verwenden, angesetzt. In die Wand zwischen B und L werden zwei Löcher o und e angebracht. An dem oberen ist das Rohr R befestigt, das untere o bleibt offen. — Wir gießen in C das Öl, dann fließt es durch ab in B, nachdem vorher die Offnung o verschlossen ist, etwa durch ein von t aus eingeführtes gebogenes Rohr, das man nachher fortnimmt. Ist die gewünschte Menge von Öl eingegossen, so öffnet man o und zündet den Docht D an. Nimmt nun beim Verbrennen das Öl ab und wird das Loch e frei, so tritt Luft durch das Rohr R ein und ebensoviel Öl tritt aus, bis das Loch e wieder bedeckt ist[2]).

[1]) Die Untergestelle der Lampen sind in der Reproduktion der Zeichnungen fortgelassen, trotzdem sie ganz hübsche Formen zeigen.

Die Konstruktion entspricht im wesentlichen derjenigen, welche Berzelius bei seiner Spirituslampe benutzte, und die dann später bei den sog. Schiebelampen zur Beleuchtung mit Öl Anwendung fand.

[2]) Eine der ersten Lampe ganz ähnliche Lampe, „die sich selbst bedient", beschreibt *al Bêrûnî* a) im Anschluß an die Besprechung von Quellen zusammen mit einem Instrument *al Daḥg* β). Es heißt: Ihr nehmt einen Wasserkrug (*Garra*) oder ein Ölgefäß (*Dabba*); an mehreren Stellen des Randes oder der Lippe macht ihr feine Schlitze, und ihr bohrt ferner

a) *al Bêrûnî*, Chronology (ed. Sachau, Text S. 264, Übersetzung S. 255).

β) Die Bedeutung von *al Daḥg* hat E. Sachau nicht ermitteln können, a. a. O. S. 429).

Diese Vorrichtung kann man auch in anderer Weise herstellen. (Dies wird später beschrieben (Lampe Nr. 3).)

2. Herstellung einer Lampe, deren Docht von selbst hervorkommt. Die Lampe A[1]) ist oben durch ein Blech B verschlossen, in dem sich ein Loch a befindet, durch das das Öl eingegossen wird. Bei t tritt der Docht aus. Der Boden der Lampe ist kreisrund. ss_1 ist ein kreisförmiger Stab, der leicht auf dem Boden der Lampe gleitet. Auf seiner oberen Seite werden Zähne z befestigt, in das Ende s_1 wird ein Loch gebohrt, in das der Docht d eingesetzt wird. Wir nehmen weiter einen Stab n, an dessen Ende sich zwei Achsen befinden, er ist horizontal. Auf dem Stab bringen wir [eine Scheibe K mit] Zähnen z_1 an, wie sie bei der Mühle (*Raḥà*) oder dem Wasserrad (*Daulâb*) verwendet werden. Die Zähne z greifen in die Zähne z_1 ein. Auf der Achse n wird noch eine Rolle (*Bakra*) R befestigt; dreht sich diese, so dreht sich mn, ferner der Kreis K und der Stab ss_1 wird verschoben. Über die Rolle R ist eine Schnur gelegt (der Kreis R_1 ist nicht erwähnt, er ist wohl eine Leitrolle für die Schnur); am einen Ende der Schnur befindet sich ein Schwimmer S (*Dabba*), am anderen ein Gewicht g, das als Spanngewicht (*Schâqûl*) dient[2]). Gießt man nun in a Öl ein, so steigt der

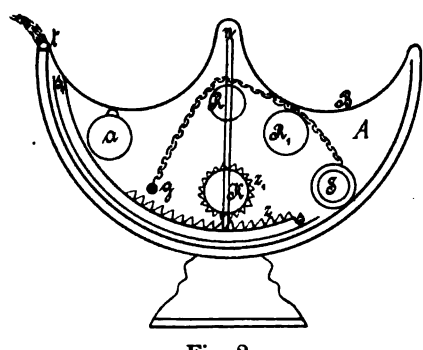


Fig. 2.

ein enges Loch unterhalb des Mundes, entsprechend der Stelle, bis zu der ihr wollt, daß das Wasser in dem Krug oder Gefäß bleibe. Dann kehrt ihr den Krug in der Schale (*Ṭascht*) oder das Gefäß in der Lampe um. Wasser und Öl fließen dann aus den Schlitzen aus, bis die Flüssigkeiten bis zu dem Niveau des Loches gestiegen sind. Ist dann so viel verbraucht, daß die Öffnung frei wird, so tritt das dem Loch benachbarte aus. Und es bleibt derselbe Zustand erhalten.

[1]) Die Figur entspricht fast ganz derjenigen des Originales. Zum Verständnis ist zu beachten, daß die Achse n senkrecht zur Ebene der Zeichnung steht und das Loch a sich in dem Deckel B befindet.

[2]) Bei der Beschreibung der Lampe 3 ist dann erwähnt, „und das Gewicht des Schwimmers ist größer als das Gewicht g, trotzdem schwimmt der Schwimmer auf dem Öl“ [wegen des Auftriebes].

Schwimmer S, die Rolle dreht sich unter dem Einfluß von g von rechts nach links, der Stab ss_1 wird nach rechts verschoben. Zündet man nun den Docht an, so nimmt das Öl ab, der Schwimmer sinkt, das Gewicht steigt und durch die Drehung der Rolle wird der Stab ss_1 nach t hinbewegt und der Docht herausgeschoben [1]).

3. Eine Kombination der beiden ersten Lampen ist die im folgenden beschriebene. Die Aufgabe lautet:

Herstellung einer Lampe, deren Docht von selbst hervorkommt und deren Öl von selbst hineinfließt. Jeder, der sie sieht, glaubt, daß durchaus nichts vom Öl und Docht verzehrt wird. Diese Lampe ist unter dem Namen Lampe Gottes (*Sirâg Allâhi*) bekannt.

Die Lampe besteht der Natur der gestellten Aufgabe nach aus zwei miteinander verbundenen Teilen I und II, wie sie auch in der Figur bezeichnet sind. — Der Teil I entspricht im wesentlichen der zuerst beschriebenen Lampe, die Öffnung e entspricht der Öffnung, durch die σ bei R_1 geht, der Teil II der zu zweit beschriebenen Lampe. Aus Figur 2 ist die Leitrolle R_2 nach rechts verschoben, die Schnur σ ist aus II in I durch die in Fig. 1 gezeichnete Öffnung o geführt [2]).

Das Funktionieren der Lampe ist klar.

Wohl von einer Beschreibung einer anderen Lampe, die aber im wesentlichen auf demselben Prinzip beruht, stammt die Angabe, daß man zwischen I und II ein Loch macht, von dem ein Rohr zu einem Schnabel führt, aus dem das Öl ausfließt [3]). Der Schnabel steht natürlich höher als das Loch e (Lampe I).

Von dieser Lampe heißt es dann weiter:

Die Lampe brannten die Leute, die mit den religiösen Angelegenheiten (*Adjân*) zu tun haben. Sie glauben, daß man in

---

[1]) In den Pneumatika von Heron (lib. I, 34, ed. W. Schmidt, S. 163) ist die Aufgabe behandelt, eine Lampe herzustellen, die von selbst den Docht zur Tülle schiebt. Die Konstruktion ist ähnlich der eben beschriebenen; man hat das Zahngestänge z, die Zähne z_1; dagegen ist der Schwimmer mit einer vertikalen Zahnstange versehen, die in die Zähne z_1 eingreift. Der Docht ist bei Heron um das Gestänge z geschlungen, bei den *Benû Mûsà* dagegen an dessen vorderen Ende befestigt. Im ganzen dürfte die Anordnung der letzteren zweckmäßiger sein. — Andere Kandelaber sind bei Heron (a. a. O. lib. II, S. 265 ff.) beschrieben.

[2]) Von dem Kreis K_1 und dem Stab p ist im Text nicht die Rede.

[3]) Die Buchstaben lassen auch auf eine Interpolation schließen.

ihr eine ewige Lampe habe, bei der das Feuer nicht erlischt, und zwar brennt es ununterbrochen in dem Rohr des Feuers, das ist bei den Magieren der Fall und in der Kirche, das ist bei den Christen der Fall. Stellt man den Leuchter (den Träger der Lampe) und den Ölbehälter (*Chizâna*) versteckt in der Wand auf, so daß man nur die Lampe (*Sirâg*) sieht, so macht das auf den Beschauer einen schöneren Eindruck.

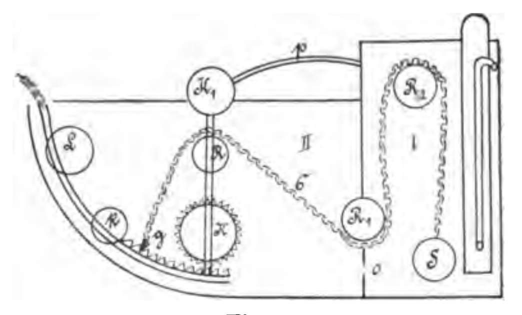


Fig. 3.

Eingeschoben ist noch eine Bemerkung, nach der man diese Lampe auch als Uhr benützen kann, sie lautet etwa: Gelegentlich kann man mittels dieser Anordnung eine Lampe, die die Stunden anzeigt, konstruieren. Je nach Ablauf einer Stunde fällt eine Kugel (es ist dies wohl k, die aus L herausfällt). Es geschieht dies ja freilich nicht zur vollkommenen, wohl aber zur angenähert richtigen Zeit. Man kann es auch so einrichten, daß je nach Ablauf eines Tages der Schwimmer bei seinem Sinken eine Kugel (*Bunduq*) wirft. Wollen dann die Menschen wissen, seit wie lange die Lampe gebrannt hat, so sehen sie nach der Zahl der Kugeln und rechnen für jede Kugel einen Tag.

4. Anfertigung einer Lampe, die, wenn man sie in heftigen Wind stellt, nicht erlischt.

Auf einem Leuchter ist zunächst ein gebogener Stab S befestigt. Ein offener Halbzylinder H aus Kupfer hat an den beiden Endflächen zwei Achsen a_1 und a_2; in seiner Höhlung ist die Lampe L befestigt und weiter an ihm ein dreieckiges Kupferblech b (oder ein anders gestaltetes)[1]), dessen Ebene senkrecht zur Horizontalen steht. Wird nun die angezündete Lampe in den Wind gestellt, so stellt

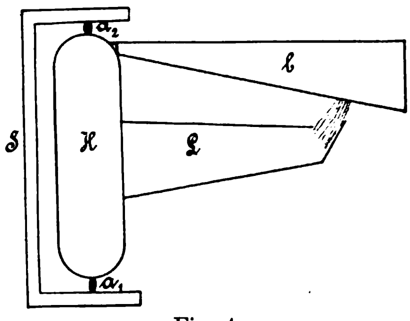


Fig. 4.

[1]) Im Original ist irrtümlich das Blech b oben an dem Gestell S angebracht.

sich dies Blech b in die Windrichtung. Zu dieser Zeit ist die Lampe durch die Fläche des Hohlzylinders vor dem Winde geschützt und erlischt auch nicht, wenn der Wind weht.

II.

Von der Lampe in der Grabeskirche, die am Sonnabend vor Ostern durch ein von oben kommendes Licht entzündet wird, wobei das Balsamöl eine Rolle spielt, wird vielfach bei den arabischen Schriftstellern gehandelt. Eine sehr ausführliche Darstellung findet sich bei *al Gaubarî*, der im vierten Kapitel seines Werkes die Betrügereien der Mönche behandelt[1]). Nachdem er, wie es für ihn als Muslimen natürlich ist, die Mönche mit noch mehr bösen Eigenschaften dargestellt hat, als die anderen Kategorien der von ihm behandelten Schwindler, fährt er fort: Sie sind nach jeder Richtung die lügnerischsten Geschöpfe. Zu ihnen gehören diejenigen, welche für ein Kloster ein Fest veranstalten, bei dem sie dann irgendeinen Schwindel ins Werk setzen, durch den sie das Hab und Gut der Christen verzehren. Ich will Dir etwas hiervon genau berichten:

Wisse, daß die größte Betrügerei dieser Leute die Lampe in der Grabeskirche[2]) zu Jerusalem ist. Sie ist ein Werk der Mönche und alle Christen, ihre Stämme und Familien, haben sich dadurch düpieren lassen. Der König *al Mu'azzam Ibn al Malik al 'Âdil*, (1200—1227 n. Chr.), Gott möge seinen Geist heiligen, betrat die Grabeskirche am Sabbat des Lichtes und sprach zu dem Mönch: Ich werde nicht eher fortgehen, ehe ich nicht gesehen habe, wie dieses Licht herunterkommt. Da sagte zu ihm der Mönch: Was ist Dir lieber, das Geld, welches Du aus diesem Anlaß erhältst oder daß Du darüber Klarheit erlangst. Hast Du nämlich sein Geheimnis enthüllt, so verlierst Du diese Ein-

---

[1]) Mir haben zur Verfügung gestanden der Druck von Damaskus, eine Handschrift aus Gotha (Nr. 1375), eine aus Berlin Nr. 5563 (Lbg. 117), eine aus Leyden Nr. 1222 (Gol. 191). Über *Gaubarî* hat de Goeje sehr ausführlich gehandelt.

[2]) Es steht *Kanîsat al Qumâma* Kehrichtkirche, statt *Kanîsat al Qijâma* Auferstehungskirche, nach Le Strange S. 202 ist es eine absichtliche Verdrehung der Worte. *'Alî von Herât* (Le Strange S. 207) bemerkt, daß nach den Christen es *al Qijâma* heißt, weil sie glauben, daß dort der Messias auferstanden sei; der Ort heißt aber *al Qumâma*, weil dort ihr Kehrichthaufen war u. s. w.

künfte. So lasse es denn verschleiert und wohl behütet und nimm diese gewaltigen Einkünfte ein. Als der Fürst das hörte, verstand er den verborgenen Sinn der Rede des Mönches; daher ließ er die Sache auf sich beruhen und ging heraus.

Die Sache ist aber die, daß diese Lampe (*Qandîl*) die größte Betrügerei ist, welche die Alten hergerichtet haben. Sie besteht in folgenden: Am obersten Ende der Kuppel ist dazu eine eiserne Büchse (*Ḥuqq*) angebracht; die Angel (*Razza*, die Berliner Handschrift hat *Ruzza*) des Drahtes (Kette *Silsila*), an dem sie (die Büchse) aufgehängt ist, ist in dem Halbmond der Kuppel sorgfältig befestigt[1]) (in den Handschriften *muhandam*). Und nur der Mönch weiß über sie Bescheid; für den Draht ist in der Büchse ein Hohlraum. In der Nacht des Sabbat des Lichtes steigt der Mönch zu der Büchse und tut in sie ein Schwefelpräparat (*Maṭbûḫ al Kibrît*) ähnlich dem Teig (*Sanbûsak*)[2]); er macht unter ihr[3]) Feuer an, das auf die Stunde berechnet ist, zu der das Licht heruntersteigen soll; dann wird der Draht mit Balsamöl bestrichen. Ist die Zeit gekommen, und ist das Feuer angezündet, so ergießt sich die Paste reichlich über die Angel der Kette in dieser sorgfältig angeordneten Büchse, so daß sich von diesem Punkt das Balsamöl erstreckt; es wandert längs des Seiles zu der Lampe; das Feuer hängt sich an den Docht der Lampe, der zuerst mit dem Balsamöl getränkt wird.

Einige weitere orientalische Nachrichten über die Lampe sind folgende:

Jaqût (Bd. 4, S. 174) ist von einem muslimischen Beamten berichtet worden, er habe sich in der Kirche nach dem Feuer, dessen Erscheinen sich verzögerte, erkundigt und als der Priester Ausflüchte machte und wünschte, daß er sich entferne, gesagt: Jetzt will ich sicher sehen, was Du anstellst. Denn siehe, ich habe in einem Werke über Zauberei (*Nîranǵijât*) gefunden, daß man der Lampe (*Qandîl*) eine Wachskerze nähert, so daß sie plötzlich an ihr befestigt ist; da das Volk das weder sieht noch

---

[1]) Die Handschriften haben *muhandam*, der Druck *muhandis*.

[2]) *Sanbûsak* ist pâtisserie und *Maṭbûḫ* eigentlich das Gekochte, man hat wohl eine durch Zusammenerhitzen von Fett und Schwefel hergestelltes Präparat.

[3]) Die Handschrift in Berlin hat „in ihr".

weis, so sehen sie es als einen wunderbaren Vorgang an, der vollen Glauben verdient.

Qazwînî (Bd. 2, S. 109) gibt keine Angabe über das Anzünden der Lampe.

Zu dem Licht in der Grabeskirche findet sich eine Stelle im *Bar Hebraeus* (*Abu'l Farag*) Chronicon syriacum; es heißt dort bei der 10. Dynastie (in der Übersetzung von Bruhns und Kirsch S. 220): Es hatte jemand dem Chalifen *Ḥâkim* (um 1000) erzählt, daß wenn die Christen um das Paschafest in Jerusalem vereint wären, die schlauen Vorsteher der Kirche den eisernen Draht, an dem der Kandelaber über dem Grabe aufgehängt war, mit Balsamöl bestrichen und, nachdem der arabische Präfekt die Türen verschlossen, oben am Dach am obersten Ende des Drahtes Feuer entzündeten, das dann zum Lampendocht herabfließe und diesen entzündete.

Die älteste Erwähnung des heiligen Feuers, das von den Griechen ins apostolische Zeitalter verlegt wird, findet sich im 9. Jahrhundert bei dem Mönch Bernhard.

Eine historische Darstellung über die Geschichte des Feuers, das die Lampen in der Grabeskirche anzündet, gibt K. v. Raumer, ohne sich aber auf den Vorgang selbst einzulassen. (K. v. Raumer, Palästina. 4. Auflage. Leipzig 1860, S. 325 ff.)

Weitere Literatur findet sich bei Tobler, Golgatha (1851), S. 460 ff. — Sehr ausführlich handelt über die Grabeskirche G. Le Strange, Palästina u. s. w. 1890, S. 202. (Den Hinweis auf diese Stellen verdanke ich Herrn Prof. Dr. H. Guthe in Leipzig.)

Den jetzigen Verlauf schildert Bädecker folgendermaßen: Am Sonnabend vor Ostern, um 2 Uhr nachmittag, geht eine Prozession der hohen Geistlichkeit um das Grab herum, nachdem alle Lampen vor den Augen des Volkes ausgelöscht worden sind. Einige Glieder der hohen Geistlichkeit begeben sich in die Grabkapelle; das Volk ist in Spannung, die Priester beten; endlich wird das vom Himmel gefallene Licht aus einer Lucke des heiligen Grabes herausgereicht, und nun gibt es einen unbeschreiblichen Tumult, da jedermann als der erste sein Kerzenbündel anzünden will.

In dem Kapitel, das sich an dasjenige über die Lampe in der Grabeskirche anschließt, wird von *al Gaubarî* ein in der Luft schwebendes Götzenbild geschildert, eine Schilderung, die auf einer Überschätzung der magnetischen Wirkungen beruht. Da die Beschreibung solcher schwebender Figuren, die sich auch sonst vielfach wiederholt, bei *Gaubarî* ziemlich ausführlich ist, so sei sie etwas gekürzt mitgeteilt, und zwar nach der Berliner und Leydener Handschrift, die weit ausführlicher sind als der gedruckte Text.

Es heißt etwa: „Zu ihren (der Mönche) Geheimnissen gehört das Kloster des Götzenbildes (*Dair al Ṣanam*). Dies ist berühmt und gehört zu den Wundern der Dinge. Es ist ein eisernes Götzenbild in der Kuppel zwischen dem Boden und der Luft, es fällt nicht zur Erde und steigt nicht nach oben, es neigt sich weder nach rechts noch nach links, noch nach hinten noch nach vorn. Die Franken, Rumaer (Byzantiner), Griechen und alle Christenvölker werden durch dasselbe düpiert. Dies Bild ist ein Werk der Weisen *Jablûnus*, (Apollonius von Tyana). Dazu baute er eine Kuppel aus Magnetstein und konstruierte das Götzenbild und stellte es auf mit Klugheit, entsprechend der Größe der Wirkung von jeder Seite und des oberen Endes der Kuppel. Der obere Teil der letzteren ließ es nicht herabsteigen und die Seitenwände es sich nicht neigen, indem sie es gleichmäßig anzogen. Es blieb in der Mitte stehen, stieg nicht hinauf und nicht hinab und neigte sich nicht. Das gehört zur Schlauheit und zur List.

Hierher gehört auch das Kloster des Handgelenkes (*Miʿsam*), nämlich der Hand und des Handgelenkes; auch dieses besteht aus Eisen. —

Einen Bericht von einem solchen schwebenden Götzenbild aus Indien gibt auch *Qazwînî* (Bd. 2, S. 63); einen Auszug desselben enthält die Chrestomathie, die von den Beyruter Jesuiten herausgegeben worden ist (*Magânî al Adab* Bd. 3, S. 241), dem ich im wesentlichen folge, da er nur für uns unwesentliches ausläßt. Es heißt:

Zu den Wunderdingen in der Stadt *Sûmânâa*[1]) gehört ein Tempel mit einem Götzenbild, das in der Mitte des Gebäudes seine Lage beibehält, ohne daß es von unten gestützt oder von oben her aufgehängt ist. Dies Götzenbild stand bei den Indern in hohem Ansehen und wer es in seiner unveränderlichen Lage sah, staunte, gleichgültig ob er Muselmann oder Ungläubiger war. Die Inder wallfahrten zur Zeit der Mondfinsternis zu ihm und brachten ihm als Opferspenden, was es nur an Kostbarkeiten gab. Als fromme Stiftungen (*Wafq*) besaß es mehr als 10000 Ortschaften. An Tempeldienern hatte es 1000 Brahmanen, um den Gottesdienst zu versehen und die Brandopfer zu besorgen. Das Haus war auf 56 Säulen errichtet, die aus mit Zinn (*Raṣâṣ*, auch Blei) belegtem Teakholz bestanden. Die Kuppel, in der das Götzenbild sich befand, war finster; ihr Licht kam von den Leuchtern des ausgezeichneten Juwels. Bei ihm befand sich eine goldene Kette von 100 *Mann* (ca. 200 Pfund); sobald ein Teil der Nacht vergangen war, wurde sie in Bewegung gesetzt; es ertönten die Glocken und ein Teil der Brahmanen erhob sich zum Gebet. Man berichtet, daß, als der Sultan *Jamîn al Daula Maḥmûd Ibn Sebuktekin*[2]) in Indien (410 d. H. 1025 n. Chr.) eindrang und das Götzen-

---

[1]) *Sûmânâa* lag in der Gegend des heutigen Balbhi, der Hauptstadt der Halbinsel Guzerate; dort landeten zuerst die Schiffe aus Aden (vgl. Gildemeister, Scriptorum araborum de rebus indicis etc., S. 44; in diesem Werk ist auch die Stelle aus *Qazwînî* S. 205—207 übersetzt).

[2]) Dieser Sultan regierte 361—421 d. H., (972—1031) n. Chr.

bild sah, ihn das, was mit ihm zusammenhing, in Erstaunen setzte und daß er zu seinen Gefährten sprach: Was meint Ihr zu diesem Götzenbild und darüber, daß es unbeweglich in der Luft und ohne eine Aufhängevorrichtung schwebt. Einige sagten, daß es aufgehängt sei, die Aufhängevorrichtung aber vor dem Blicke verborgen angebracht sei. Einer der Anwesenden sagte, ich meine, die Kuppel besteht aus Magnetstein und das Götzenbild aus Eisen; der Künstler hat sich bestrebt, sein Werk sehr sorgfältig auszuführen und sorgfältig beachtet, daß sich die Kraft des Magnetsteines auf den verschiedenen Seiten entspricht. Einzelne stimmten ihm bei, andere widersprachen. Als er zwei Steine von dem oberen Ende der Kuppel fortnahm, neigte sich das Götzenbild nach der einen Seite. Als er dann einen Stein nach dem anderen fortnahm, sank das Götzenbild herab, bis es auf den Erdboden aufstand.

Von der Kirche in Palermo (*Balarm*) wird von verschiedenen Autoren berichtet, daß dort Aristoteles in einem Holzsarg zwischen Himmel und Erde aufgehängt sei; doch ist dabei nicht gesagt, ob der Sarg frei schwebt; von einem Magneten ist auch nicht die Rede (vgl. *Ibn Hauqal*, Geogr. arab. Bd. 2, S. 82); andre Stellen bei M. Amari, Biblioteca arabosicula S. 4, 72, 106, 127, 140).

Die Vorstellung von einem unter dem Einfluß eines Magneten freischwebenden Bildnis geht schon auf die Antike zurück. Plinius berichtet, (Lib. XXXVI 14, § 147) der berühmte Baumeister Timochares habe auf Befehl des Königs Ptolemäus Philadelphus II. († 264 v. Chr.) angefangen einen Tempel zu Alexandria aus Magnet zu wölben, zu Ehren der königlichen Schwester und Gattin Arsinoe, um das eiserne Bildnis derselben darin frei in der Luft schweben zu lassen; der Bau sei aber durch den Tod des Baumeisters unterbrochen worden. Spätere lassen den Bau vollendet sein und statt des Königs einen Cupido, einen Sonnengott, eine Quadriga schweben. Ich teile nach G. A. Palm (Programm Maulbronn 1867) die Zitate für die Stellen mit. Isidorus Orig. 16, 21. Augustinus de civ. Dei XXI, 6. Rufinus hist. eccl. II, 33. Prosper Aquitanus de promissione Dei III, 38, 3. Suidas bei ‚Magnetes‘. Zenobius, Corpus paroemiogr. graec. Tom. I, 4, 22.

Nach dem Talmud soll die Krone des ammonitischen Königs 2. Sam. 12 und Jerobeams goldenes Kalb durch einen Magneten schwebend erhalten werden. Nach abendländischen Berichten wurde auch der Sarg Muhammeds in Medina in ähnlicher Weise in der Luft schwebend erhalten (vgl. ebenfalls G. A. Palm a. a. O. Dort finden sich die Angaben der Alten über den Magnet gesammelt).

III.

In dem Werk von *al Zarchûrî* (ca. 1400 n. Chr.) über die mechanische Taschenspielerei[1]) ist eine ganze Reihe von Lampen beschrieben, die zu Kunststücken u. s. w. dienen.

[1]) Die einzige bekannte Handschrift ist in Leyden (Nr. 1235 Katalog

Einmal wird ein Leuchter (*Qandîl*)[1]) beschrieben, der im Wasser in einem Becken, Brunnen oder Fluß anhaltend brennt und nicht erlischt. Dazu bringt man auf dem oberen Ende des Leuchters ein rundes Himmelsgewölbe (*Falka*) an[2]), das auf seinem Kreise befestigt ist. Dann durchbohrt man es [oben] und setzt in dieses Loch ein hohles Rohr, ähnlich der *Zarbaṭâna*[3]) (Blasrohr), mit welcher man auf die Sperlinge schießt. Sein oberes Ende ist oberhalb des Wassers befestigt. Aus dem Rohr tritt der Rauch aus, und der Leuchter erlischt nicht und das Wasser tritt nicht aus ihm aus. (Der Verfasser hat offenbar den Versuch so nicht angestellt, da er sonst gesehen, daß das Licht bald erlischt.)

Eine Lampe (*Sirâǵ*), die durch Wasser brennt, übergehen wir. Dann wird eine Lampe beschrieben, in die man Wasser gießt, das sich in Öl verwandelt. Diese Lampe ist „wundervoll" konstruiert. Ihr Fuß (lies *Manâra* statt *Manâna*) ist hohl und mit Öl gefüllt. Unterhalb des Henkels befindet sich ein Rohr, das bis in den Fuß hinabgeht. Nimmt das Öl ab, so gießt man Wasser in die Lampe. Dieses fließt in die Höhlung im Fuß und das Öl steigt in die Höhe, bis das Öl aus dem Fuß ausgeleert ist.

Dann wird eine Wachskerze (*Scham'a*) beschrieben, deren Feuer geschmückt (*muṭawwas*) ist (d. h. eine farbige Flamme zeigt). Dazu nimmt man eine Wachskerze und schabt sie ab, bis der Docht sichtbar wird. Dann streicht man rings um diesen die zu erwähnenden Chemikalien. Sie brennt geschmückt grün und blau. Die Chemikalien sind Grünspan, Indigo je ein Teil, Schwefelarsen $^1/_2$ Teil, ebensoviel Schwefel und Salpeter

---

Bd. 3, S. 182); einiges wenige aus derselben hat M. de Goeje (Z. D. M. G. Bd. 20, S. 507. 1866) mitgeteilt. Ich selbst habe daraus veröffentlicht Abschnitte über Alchemie (Journal für praktische Chemie Bd. 76, S. 86. 1907) und über den Kompas (Verhandlungen der deutschen physikalischen Gesellschaft 1907, S. 764).

[1]) *Qandîl* bedeutet hier einen Leuchter, aber auch ein zylindrisches Gefäß, ferner eine Lampe.

[2]) Man hat wohl eine Halbkugel, die unten durch eine ebene Fläche begrenzt ist. In der Mitte ist diese durchbohrt und auf dem Leuchter befestigt.

[3]) *Zarbṭâna* statt *Zabaṭâna* ist *Sarbacane*, das Blasrohr, mit dem man Vögel tötet.

(*Bârûd*). Dies alles wird zusammengerieben, außer dem Schwefel und dem Schwefelarsen, die für sich gerieben werden. Dann vereinigt man sie alle durch Reiben und bringt sie rund herum auf der erwähnten Wachskerze an. (Das Farbengebende ist der Grünspan und der Schwefel, Indigo ist wegen seiner blauen Eigenfarbe zugesetzt.)

In diesem Abschnitt sind weiter einige physikalische Experimente mitgeteilt, die z. T. auch jetzt noch gezeigt werden und die auf ältere Quellen zurückgehen.

Zunächst ist gegeben eine Beschreibung der Flüssigkeiten, die übereinander ohne Scheidewand aufgehängt (geschichtet) sind: Und wisse, daß kein Mensch diese Methode kennt, sie ist erstaunlich im Entwurf, wunderbar in der Ausführung. Sie besteht darin, daß Du in einem engen Leuchter (*Qandîl*) oder Becher (*Qadaḥ*) fünf, sechs oder mehr oder auch weniger Farben übereinander schichtest und zwar ohne Scheidewände. Die Methode der Ausführung besteht darin, daß Du ein Schreibrohr aus *Wâsiṭ* (in Mesopotamien) von der Länge des Gefäßes, in dem Du den Versuch anstellst, nimmst. Dann gießt Du in das Rohr Wasser. Fließt es wie ein einziger Strahl aus, so verengere das Rohr mit dünnen Strohhalmen, bis das Wasser aus ihm tropfenweise austritt. Dann bringe an ihm einen Trichter aus Wachs an. Dann gieße in den Leuchter die erste Farbe [sc. die in reinem Wasser gelöst ist]. Dann wäge in der zweiten Farbe einen *Dirham* (ca. 3,1 g) Salz ab, das köstlich an Farbe (d. h. rein weiß) ist, die Du dadurch beschwerst; in der dritten wägst Du 2 *Dirham* ab und so fort für jede nächste Farbe. (In einer Figur ist ein Rechteck 2 cm : 3,8 cm durch fünf horizontale Linien in sechs Teile geteilt und in diese von oben nach unten geschrieben 1, 2, 3 . . . 6 Farbe.) (Die einzelnen Schichten haben verschiedene spez. Gewichte.)

Bei dem Versuch mit den durcheinander geschüttelten Flüssigkeiten befinden sich drei Flüssigkeiten in einem Becher oder einem Leuchter, dann werden sie durcheinander geschüttelt, bis sie sich gemischt haben, dann sondert sich wieder eine jede ab. — Eine der Flüssigkeiten ist Wasser, die andere Sesamöl (*Schîraǵ*), die letzte Sand, feingepulvertes Glas oder Quecksilber, dies ist die in der Höhlung des Gefäßes ruhende Flüssigkeit.

Dann wird ein gefüllter Leuchter beschrieben, der umgekehrt ist und aus dem doch nichts ausfließt: Das kommt vor, wenn Du mit einem wettest, daß Du ihm einen mit Wasser oder Öl gefüllten Leuchter zeigen willst, der umgekehrt ist, so daß sein Boden sich oben und sein oberes Ende sich unten befindet, ohne daß jemals etwas aus ihm ausfließt. Das machst Du so, daß Du einen mit Öl und Wasser gefüllten Leuchter nimmst und ihn neben ein Becken mit Wasser stellst. Dann erscheint sein Bild (*Chajâla*) umgekehrt, wie ich Dir gesagt. — Das gehört zu den Witzen.

Ferner wird von einem Leuchter erzählt, der gefüllt ist und aus dem, wenn auch das Glas zerbricht, nichts ausfließt. Die Flüssigkeit wird in

eine Schafsblase oder Pergament getan, die das Glas innen ausfüllen. Zerbricht dann das Glas, so bleibt das Wasser in der erwähnten Blase.

Zahlreiche (36) Lampen anderer Art sind beschrieben in einem Werk, Quellen der Wahrheiten und deutliche Auseinandersetzung der Wege von *Abu'l Qâsim Aḥmed al 'Irâqî*; (Berlin Ahlwardt, Katalog Bd. 5, Nr. 5567); sie ist 963/1556 gefertigt, also hat der Verfasser sicher früher gelebt. Zunächst beschreibt *Abu'l Qâsim* eine große Anzahl von Lampen, die Visionen hervorrufen sollen oder andere Wirkungen ausüben. Man soll beim Brennen der einen das Haus mit Schlangen oder Skorpionen erfüllt sehen (dem Fett wird Schlangenhaut oder gestoßene Skorpione beigemischt), oder mit fliegenden Vögeln, oder sich selbst mit einem Hunds- oder Eselskopf, mit einem Totengesichte, man erscheint schwarz tätowiert, mit verkrümmten Hals. Eine Lampe ruft Schweigen der Frösche hervor, eine läßt das Meer so erscheinen, als ob es überströmt. Eine andere ruft Blähungen hervor, daß der Boden erzittert. Eine Lampe soll durch Wasser, eine andere in demselben brennen. Man hat es wohl durchweg mit alten magischen abergläubischen Vorschriften zu tun. Einen wirklichen Sinn hat keine derselben, nach den Titeln konnte man z. T. zunächst an farbige Flammen denken. Am Schluß wird endlich eine Lampe, die vier Lampen anzündet, beschrieben. Dazu benetzt man sie mit gutem Öl und stellt je eine Lampe in die Ecken des Hauses, nimmt einen dünnen Faden, den man mit Schwefel der *Zarrâq* (der die Naphta schleudernden Feuerwerker), dem Balsamöl beigemischt ist, bestreicht. An jeden Docht macht man einen Knoten, bei dem sich viel Öl befindet. Dann zündet man eine Lampe an und alle entzünden sich. — Dies Verfahren erinnert an die in der Grabeskirche befindliche.

Über eine bei Nacht leuchtende Laterne, die ein Ismaelitenfürst in *Alamût* bei *Raj* konstruiert hatte, berichtet *al Dimaschqî* (Text S. 185, Übersetzung S. 250). Er nahm einen viereckigen länglichen Kasten (*Ṣandûq*), dessen Seiten er je mit einer Reihe von Papierschichten, die aneinander geklebt waren, bedeckte. Außer aus dem äußersten Papierblatt waren aus allen anderen Schriftzüge ausgeschnitten. Das äußerste wurde an der der Schrift entsprechenden Stelle mit Sesamöl bestrichen. In den Kasten

wurde bei Nacht eine Lampe gestellt und derselbe an einer Lanze oder an einem erhöhten Punkt aufgehängt. Wer dies aus der Ferne sah, glaubte daß es eine leuchtende Schrift sei. Es wurde nur bei Nacht ausgehängt, bei Tage aber gelöscht.

Einzelne Beleuchtungsvorrichtungen sind auch in besonderen Schriften behandelt, so enthält eine Handschrift in Beirut (vgl. *al Maschriq* Bd. 9, S. 19. 1906) eine Abhandlung von einer Seite mit dem Titel: Herstellung eines Kronleuchters (*Ṯurajjâ*), auf dem 12 Lampen (*Qandîl*) brennen, den *Ibn Jûnus*[1]) aus Ägypten konstruiert hat.

In den verschiedensten Werken werden Lampen und Leuchter, die in Moscheen und sonst Verwendung fanden, vielfach erwähnt.

IV.

Von *al Zarchûrî* wird eine Wachskerzenuhr (*Schamʿa*) beschrieben, mit etwa folgenden Worten: Beschreibung einer Kerze, die dafür eingerichtet ist, bestimmte Stunden der Nacht anzuzeigen. Bei dieser Kerze kommen zwei Kerzen zur Verwendung. Sie hat eine Schüssel aus schönem Kupfer und brennt in ihr. So oft eine Stunde der Nacht verflossen ist, fällt aus ihr eine Kugel in die Mitte dieser kupfernen Schale. Um diese Vorrichtung herzustellen, machst Du zwei Kerzen aus Wachs oder Fett, die oben und unten gleich dick sind. Dann zündest Du die eine an und kehrst die Uhr[2]) um; ist die Stunde abgelaufen, so mißt Du mit dem Zirkel, wieviel von der Kerze verbraucht ist. Entsprechend diesem Stück teilt man an der zweiten Kerze zwölf Stücke ab, von denen jedes einer Stunde entspricht. Dann bringt man Kugeln aus Blei oder Kupfer an den für die Stunden bezeichneten Orten an. Das Gewicht einer Kugel sei 5 *Dirham* (= ca. 15,5 g). Dann brennt die Kerze bis zur Kugel ab, das Wachs

---

[1]) Über einen Mediziner und Mathematiker *Isḥâq Ibn Jûnus* vgl. E. W. *Ibn al Haiṯam*. Festschrift für Prof. Rosenthal, S. 175. — *Abu'l Ḥasan ʿAli Ibn Jûnus* war ein großer Astronom, der sich auch mit anderen Wissenschaften befaßte; von ihm rühren die Hâkimitischen Tafeln her (vgl. Suter S. 77, Nr. 178).

[2]) Die Uhr heißt *Minkâb*, vielleicht ist statt dessen *Binkâm* zu lesen; man hat es offenbar mit einer Sanduhr zu tun. In dem Codex arab. Dresden 210 findet sich die Abbildung einer Sanduhr mit der Beischrift *al Minâkâb*, d. h. die Uhr (*al Sâʿa*).

schmilzt und sie fällt in die Kupferschale unter ihr und diese erklingt, und aus der Zahl der Kugeln, die in die Schale gefallen sind, erfährt man, wieviel von der Nacht verflossen ist. Und verstehe es! und es ist eine wundervolle Methode[1]).

V.

Am Schluß der Leydener Handschrift Nr. 1026, die das Werk von *al Gazarî* enthält, wird auch eine Reihe von Wasseruhren beschrieben.

Es heißt dort: Lob sei Gott. Von dem *Schêch Schams al Dîn Ibn Abî al Fatḥ*[2]), Beschreibung eines Instrumentes, aus

---

[1]) Derartige Kerzenuhren kommen vielfach bei verschiedenen Völkern und zu verschiedenen Zeiten vor. Interessant ist die Art der Eichung.

[2]) Die *al Gazarî*handschrift (Leyden 1026) ist von einem *Muḥammad al Jehûdî* im Jahre 969 d. H. (1561/62) abgeschrieben worden, und zwar aus einer Abschrift des *Scheich Schams al Dîn Ibn Abu'l Fatḥ al Ṣûfî*. Daraus geht hervor, daß sie abgeschrieben ist aus einer in der Bodleiana zu Oxford befindlichen (Nr. 886 Uri-Ms. Grad 27). Diese Abschrift wurde nach dem Schlußsatz der Oxforder Handschrift geschrieben von *Muḥammad Ibn* (unter der Linie *Abu'l Fatḥ*) *Muḥammad Ibn 'Îsâ la Ṣûfî*; sie fährt dann fort Lob sei Gott. Von dem Schreiber (d. h. der Abschrift) Beschreibung u. s. w. — (Herrn A. Cowley in Oxford, der so gütig war, die Oxforder Handschrift noch einmal zu vergleichen, sage ich auch an dieser Stelle den besten Dank.).

Wir sehen daraus, daß der *Schams al Dîn*, der die Handschrift abschrieb, auch der Verfasser des Zusatzes ist.

Ein *Muḥammad Ibn Abû'l Fatḥ Schams al Dîn al Ṣûfî al Miṣrî* starb ca. 900 (1494/95, vgl. Suter Nr. 447, S. 185), er hat über Sonnenuhren geschrieben und über den Gebrauch des Instrumentes genannt *Ṣandûq al Jawâqît* (die Edelsteinschachtel, Berlin 5845); das Instrument hat zu astronomischen Beobachtungen gedient. Da unsere *Gazarî* Handschrift, wie erwähnt, aus einer im Jahre 891 geschriebenen stammt, so kann sehr wohl dieser *Schams al Dîn* in Frage kommen.

Das von *Schams al Dîn* beschriebene Instrument rührt von *'Alâ al Dîn Ibn Schâṭir al Dimaschqî* her. Es hat, wie die Handschrift (Ahlwardt Katalog Nr. 5845) ergibt, die Gestalt eines Kastens, auf dessen Seiten z. T. Vorsprünge angebracht sind. In dem Deckel befindet sich das Bild eines *Miḥrâb* (Gebetsnische). Es besteht aus einer Platte aus gelbem Kupfer, in die zwei Säulen eingeritzt sind, zwischen denen das *Miḥrâb* sich befindet, in seiner Mitte (im Bilde) ist an einer Kette eine Lampe aufgehängt. Je nach den beabsichtigten Beobachtungen gibt man dem Kasten verschiedene Lagen. Besonders erwähnt werden solche für

dem man die Stunden kennen lernt. Man nimmt (Fig. 5[a]) ein Faß A (*Châbia*) aus gepichtem Holz und macht an seinem Boden ein kleines Loch o. Auf den Durchmesser des Fasses legt man ein in der Mitte durchbohrtes Lineal l. In dasselbe setzt man einen geraden Holzstab h, der in Stunden geteilt ist und befestigt ihn auf dem Schwimmer S. Fließt das Wasser aus dem Loch aus, so sinkt der Schwimmer und mit ihm der Stab; an seiner Teilung erkennt man, wieviel Stunden bleiben oder vorübergegangen sind. Man kann auch von unten Wasser in das Faß leiten und der Schwimmer steigt in die Höhe und der Stab erscheint mit seiner Teilung. Daraus erfährt man die Zeit (*Waqt*).

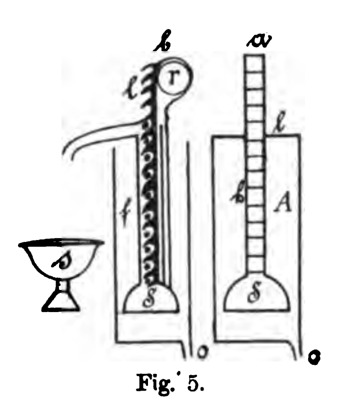


Fig. 5.

Ein anderes Instrument (Fig. 5[b]), durch das man ebenfalls die Stunden kennen lernt, ist das folgende: Man nimmt ein hölzernes Lineal l (*Misṭar*) und fertigt für dasselbe ein hölzernes Futteral f (*Ġilâf*); in das Lineal bohrt man kreisförmige Offnungen, von denen eine jede eine Kupferkugel aufnehmen kann. Die Öffnungen sind nach unten geneigt, damit die Kugeln nicht in ihnen festhängen. Dann bringt man in jede Höhlung eine Kugel und führt das Lineal mit den Kugeln in das Futteral ein. Das letztere befestigt man auf dem auf dem Wasser befindlichen Schwimmer S; ferner stellen wir eine Rolle r hoch an der Decke des Gemaches auf. Von ihr läßt man zwei Schnüre herab (die oben verbunden sind). Das Ende der einen Schnur ist an dem Lineal, das des anderen an dem Futteral befestigt. Fließt das Wasser aus dem Loch o aus, so sinkt das Futteral und das Lineal steigt und die Kupferkugel rollt (*daḥrag*) in eine Schale aus Kupfer oder etwas ähnliches. Man hört dann einen heftigen Schall und weiß darum die Zeit. (Die Zeichnung ist nicht ganz genau.)

Bei einer anderen Uhr (vgl. hierzu Fig. 6) nimmt man eine Rolle R von großem Durchmesser und wickelt auf sie einen Faden,

Damaskus, Aleppo u. s. w. — Auf die Einzelheiten einzugehen würde zu weit führen.

der sich aus einzelnen gefärbten Stücken[1]) zusammensetzt, die Länge eines jeden Fadens entspricht einem Umfang der Rolle. Das eine Ende des ganzen Fadens befestigt man am Schwimmer, wie das oben beschrieben ist, das andere Ende ist mit einem Senkel σ (*Schâqûl*) beschwert. Sowie der Schwimmer nach unten sinkt, erscheinen die Farben entsprechend den verflossenen und übrig bleibenden Stunden. — Man kann auch die [große] Rolle für den Schwimmer und die kleine für die Farben verwenden; dies ist für die Arbeit der Hand anzuempfehlen, um die Schnelligkeit und Langsamkeit kennen zu lernen. Der Arbeiter führt dies aus entsprechend dem, wie es die Umstände verlangen. Zweckmäßiger benutzt man die große Rolle für die Farben, wie dies in der Figur gezeichnet ist, da dann die Farben für jede Stunde, die sie messen, länger sind.

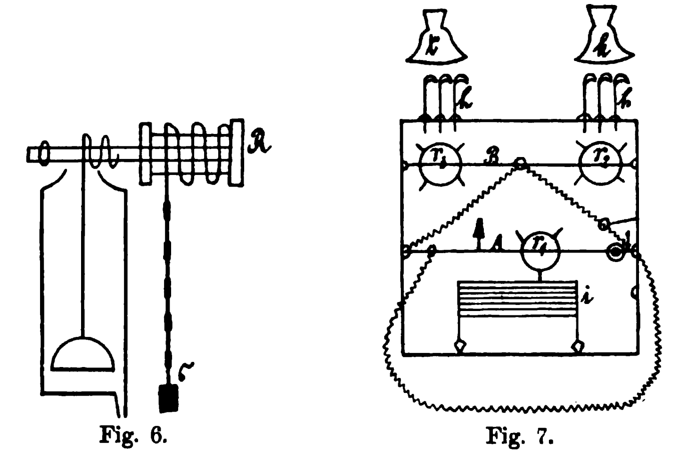


Fig. 6. Fig. 7.

Anschließend an die Uhren ist noch angegeben: Beschreibung des Kastens (*Sandûq*), aus dem man den Ton der Harfe (*Santîr*) und den Schlag der Trommeln (*Kûs*) hört und zwar mittelst einer

[1]) Die einzelnen Stücke sind wie im Original durch verschieden dicke Striche angedeutet. Man hat drei Konstruktionen, in einem Fall geht die in Abschnitten gefärbte Schnur vom Schwimmer zur Rolle, um diese einigemal herum und dann zum Senkel; im zweiten und dritten Fall sind zwei Schnüre verwendet, im zweiten Fall ist die eine ungefärbte um eine große Rolle geschlungen und gehört zum Schwimmer, die andere gefärbte ist um eine kleinere Rolle (eventuell die Achse) gelegt, im dritten Fall, der auch gezeichnet ist, ist das umgekehrte der Fall.

Schnur (*Ḥabl*), die um Rollen gewickelt ist. — Die Beschreibung ist nicht gegeben, wohl aber die beistehende Figur (Fig. 7). Aus ihr geht hervor, daß eine Schnur zwei Achsen A und B bewegt; auf A ist eine Rolle r_1 mit drei Stiften befestigt, die auf ein Saiteninstrument i wirken. Auf der anderen Achse befinden sich zwei Rollen r_2 r_3 mit je vier Stiften, die je drei Hämmer h (*Gûkân*)[1]) bewegen, von denen die einen auf eine Trommel k (*Kûs*), die anderen auf eine ebensolche t von anderer Konstruktion (*Ṭabl*) wirken.

Zu den Uhren ist folgendes nachzutragen:

Auf sehr interessante chinesische Berichte aus dem 10. und 11. Jahrhundert über eine Uhr in Antiochia hat H. Prof. Dr. F. Hirth mich aufmerksam gemacht, sie lauten etwa folgendermaßen: Im oberen Stockwerk des zweiten Tores haben sie einen großen goldenen Maßstab (*scale*) aufgehängt. An dem Stab desselben sind 12 goldene Kugeln aufgehängt, durch welche die zwölf Stunden des Tages angezeigt werden. Eine menschliche Figur ganz aus Gold von der Höhe eines aufrecht stehenden Menschen ist angefertigt; auf ihre Seite fällt, wenn eine Stunde gekommen ist, eine der Kugeln. Der klingende Ton derselben macht die Teile des Tages ohne den geringsten Irrtum bekannt. — Hirth hält das Ganze für eine Wasseruhr. (F. Hirth, China and the Roman Orient p. 213, Leipzig 1885.)

Eine Uhr, die an die eben beschriebene erinnert, hat *al Châzinî* beschrieben. Ich hoffe bald die kurze Angabe in Khanikoffs Arbeit (J. Am. oriental. for Bd. 6, S. 105), durch eine Übersetzung des ganzen Stückes ergänzen zu können.

Zu Uhren *Binkâm* und zu *Manganûn* u. s. w. ist zu vergleichen L. Fleischer, Leipziger Berichte Philol.-hist. Klasse Bd. 38, S. 90. 1886.

Die Uhren mit Schwimmern gehen bekanntlich auf Uhren der Antike zurück, vgl. z. B. die Abbildungen in Bailly, Histoire de l'Astronomie moderne. Paris 1779, Bd. 1, S. 61.

Über Wasseruhren, wie sie N. von Cusa benutzte, vgl. S. Günther, Abh. z. Gesch. d. Math. Heft 9, S. 148. 1899.

Bei H. Ch. (I, S. 346 u. 891, vgl. auch VII, S. 1171, Nr. 6412) wird ein *Muḥjî al Dîn Abu'l Ma'âlî Murtaf' Ibn Ḥasan al Sâ'âtî*, der Uhrmacher, erwähnt, er schrieb über das Astrolab.

Zu V, S. 419 (1). Zu einer indischen Uhr, die unten eine Öffnung hatte und ins Wasser gesetzt wurde, wobei sie zunächst langsam und dann plötzlich unter hörbarem Zusammenklappen des Wassers untersank, vgl. Cantor, Gesch. der Math., 3. Auflage, Bd. 1, S. 39.

---

[1]) *Gûkân* ist ein am Ende umgebogener Stock, der bei Gerîdspiel benutzt wird; vgl. G. Jacob, Sultan Soliman des Großen Diwan, S. 18, Anm. 1.

420. Die Verse in der Enzyklopädie des *Nowairî* stehen in *Kuschâgim Dîwân* (p. 82, Beyrût 1313).

Zu X, S. 349. Antike Wasseruhren kommen z. B. vor bei H. Schöne, Markellinos Pulslehre, Festschrift z. 49. Vers. deutscher Philologen. Basel 1907.

Nachträge.

Zu den früheren Beiträgen seien hier einige Nachträge gegeben.

Beiträge II.

S. 318 ff. Einige weite Notizen über die elektrischen Fische (*Ra''âda* Erschütterer oder Zitternmacher) sind die folgenden.

Die Stelle in Heron, Pneumatika 26, 20, wo νάρκη vorkommt und die heißt: „Ja, es dringt sogar durch Kupfer, Eisen und alle anderen Körper ähnlich wie der Schlag des Zitterrochens sich durch alle Körper überträgt", geht nach W. Schmidt auf Straton von Lampsakos zurück, also auf das 4. Jahrh. vor Christus.

Nach dem unmittelbar Vorhergehenden müßte man eigentlich unter „es" das Licht verstehen, da das aber sachlich nicht möglich ist, so ist wohl von der vorigen Seite (24, 24) ἡ θερμότης (die Wärme) zu ergänzen.

Zu elektrischen Fischen findet sich eine Reihe von Verweisungen bei Immanuel Löw (Nöldeke, Festschrift I, S. 564).

Sehr ausführlich über den Malapterurus electricus sind die Angaben bei *'Abd al Laṭîf* (Relation de l'Égypte ed. S. de Sacy), ebenso die dort gegebenen literarischen Nachweise. (Die Stelle steht in der Ausgabe von Paulus S. 46/47. Die Übersetzung bei S. de Sacy S. 145/146 und Note S. 167.)

Ein anderer Name für Zitterrochen ist auch *Ra''âsch*.

Von den *Hârraniern* berichtet *al Bêrûnî* (Chronology, Text 205, Übersetzung S. 188) daß einige von ihnen nicht erlauben Fische zu essen, aus Furcht, daß es ein elektrischer Fisch (*Ra''âda*) sei.

Unter den Wundern Ägyptens erwähnt auch *al Faqîh* (S. 252) den Zitterrochen.

Ausführlicher äußert sich *Ibn Rusteh* (S. 70). Im Nil ist ein Fisch mit Namen *al Ra''âda*; wer ihn berührt, der fühlt eine Betäubung in seiner Schulter, Hand und Arm, so lange der Fisch lebt, und wenn er wartet, so nimmt dies zu, bis seine Hand und sein Oberarm heftig zittern, und sein Herz pocht und schlägt und er ihn überhaupt nicht halten kann. Dies ist durch den Bericht von einem, der es selbst erprobt hat, sicher gestellt. Und man sagt, daß wenn der Fisch in das Netz des Fischers (Jägers) gefallen ist, so erzittert seine Hand, falls sie im Netze ist. Wenn er einen Stab nimmt und dessen eines Ende auf dieses Netz stellt und das andere mit seiner Hand berührt, so erzittert sie ebenfalls.

Edrîsî (ed. Dozy und de Goeje S. 17 des Textes und S. 21 der Übersetzung) berichtet: Die *Ra''âda* ist ein Fisch rund wie eine Kugel; er hat eine rauhe Haut und ist so giftig, daß wenn jemand ihn berührt,

dessen Hand eine starke Erschütterung erfährt, so daß er ihn fallen läßt. Er behält die Eigenschaft, so lange er lebt. Ist der Fisch aber tot, so verhält er sich wie die übrigen Fische.

S. 334 ff. Angaben über die Zeit des Verschwindens der Abenddämmerung (*Schafaq*) und des Erscheinens der Morgenröte (*Fagr*) enthält das astronomische Werk von *al Marraqûschî* (Bd. 1 S. 295). Dort heißt es: „*Al Schafaq*" ist nach den malekitischen und schafeitischen Imamen die Röte, welche im Westen nach dem Sonnenuntergang bleibt, und „*al Fagr*" ist der weiße Schein, der im Osten des Horizontes erscheint. Die beiden Farben sind durch die Reflexion der Sonnenstrahlen an der Erdsphäre hervorgerufen.

Zu dem *Subḥ-i-ṣâdiq* teilt mir Prof. Jacob mit, daß bei *Fuzûlî*, *Ḥadîqat al su'adâ* (ed. *Bûlâq* 1253 H. S. 144 Z. 1) der sterbende *'Alî* den *Subḥ-i-ṣâdiq* anruft, ihm bei Gott zu bezeugen, daß er regelmäßig zum Gebet erschienen sei.

Über die Morgen- und Abendröte und die hierher gehörigen Farben handelt sehr ausführlich J. Goldziher in Mythus bei den Hebräern. 1876, S. 176 ff. Vgl. auch E. Wiedemann. Eders Jahrbuch 1908.

Nach arabischen Quellen gibt Freytag an (Bd. 3, S. 307): *Ḏanab al Sirḥân*, Schwanz des Wolfes, so heißt die Morgendämmerung, welche unsere Hoffnung täuscht, wenn wir das Morgenrot erwarten, sie heißt auch *Fagr Kâḏib*, ihr steht gegenüber *Fagr ṣâdiq*, die Dämmerung, die gerade dem Morgenrot vorausgeht.

J. W. Redhouse behandelt (Journ. Roy. Asiatic Society Bd. 10, S. 344. 1878 u. Bd. 12, S. 327. 1880) sehr eingehend *al Fagr al kâḏib* und will ihn mit dem Zodiakallicht identifizieren.

Nach P. Horn kommt in *Firdausî's Schânâme* nie eine Morgenröte vor und nur einmal eine Abendröte — die Sonne geht hier immer gelb auf und unter; nur von der „Morgenhelle oder Weisse" ist die Rede. Nach Mitteilungen eines Astronomen kann es im Orient wegen der großen Äquatornähe und der reinen Luft sehr schwer zur Rötebildung kommen.

S. 337. Mit der Anschauung, daß das Sehen vom Auge ausgeht, dürfte nach Prof. Jacob die Erzählung von *Evlija* (türk. Text Bd. 2, S. 181) zusammenhängen, nach der er von einem Augenleiden durch eine Wunderkur befreit wurde und seine Augen darauf wie eine arabische Fackel leuchtend wurden.

Beiträge V.

S. 396. In bezug auf die Einteilung der Wissenschaften in Zweigwissenschaften ist folgendes zu beachten: Für die verschiedenen religiösen Richtungen gilt das dem Propheten selbst zugeschriebene traditionelle Wort: Die Meinungsverschiedenheit in meiner Gemeinde ist (ein Zeichen) göttlicher Barmherzigkeit. — Der Ausdruck einer entschieden liberalen Anschauung! Danach werden alle aus den gemeinsamen Grundlagen (*Uṣûl* Wurzeln) emporgewachsenen, in den abgeleiteten Fragen (*Furû'* Zweigen) untereinander verschiedenen Schulsysteme trotz dieser Abweichungen als

in gleicher Weise orthodox bezeichnet. (J. Goldziher in Die Kultur der Gegenwart I, S. 103/104.)

S. 398. Von Zirkeln und Linealen handelt *Hibbat Allâh Ibn al Ḥusain* (*Qifti* S. 223, Z. 20).

S. 401. Bei *Edrîsî* werden zweimal Spiegel (*Mirât*), ganz ähnlich denen im Livre des merveilles beschrieben: Es heißt einmal (S. 145 des Textes, S. 174 der Übersetzung):

In *Tannûr al Fir'aun* (Ofen des Pharaos) (auf dem *Muqaṭṭam*) befand sich ein Spiegel, der sich mittelst einer Schraube (*Laulab*) drehte. Ging der König aus einer der beiden Städte (Memphis oder *'Ain Schams*), so ließ er dorthin einen Mann gehen, der den Spiegel so stellte, daß der König stets sein eigenes Gesicht sehen konnte und keinen Augenblick die Würde seiner Bewegungen vergaß.

Ferner (Text S. 183, Übers. S. 222): In *Merida* befand sich im Süden der Stadtmauern ein kleiner Turm, auf dem der Spiegel, in dem die Königin von Merida ihre Gestalt betrachtet, stand; er hatte einen Umfang von 20 Zoll. Der Spiegel drehte sich.

S. 421, Anm. 2. Über die beabsichtigte Abfassung dieses Buches spricht *al Bêrûnî* selbst (Chronology Text S. 230, Übersetzung S. 217).

S. 424, Z. 8 von oben heißt es „von den Lampen (*Surug*)“ statt „von dem Freilassen (*Sarḥ*)“, nach der Gothaer Handschrift.

S. 427, Anm. 3. Statt *Âlât al guzîja* ist nach der Gothaer Handschrift zu lesen *al ḥarbîja*, d. h. statt Teilinstrumente Kriegsinstrumente, was der Einteilung von *al Afkânî* (*al Sachâwî*) entspricht.

S. 427, Anm. 6. *Taqwîm* ist nach Nallino astronomische Bestimmung der Lage einer Stadt, Bestimmung der geographischen Koordinaten.

S. 432. Von einem großen Erdbeben 245 d. H. (859/860) berichtet *al Ṭabarî* Bd. III_3, S. 1439.

Und in diesem Jahre fand in den westlichen Ländern ein Erdbeben statt, so daß die Burgen, Häuser und Brücken (*Qanṭara*) von Grund aus zerstört wurden. *Mutawakkil* befahl 3 Millionen Dirham an diejenigen zu verteilen, welche an ihren Wohnungen Schaden gelitten hatten. Ein Erdbeben erfuhr auch das Lager des *Mahdî* [1]) in Bagdâd und *Madâin* (Ktesiphon).

S. 432. Über die Meteorologie u. s. w. bei den verschiedensten Völkern berichtet sehr ausführlich *al Bêrûnî* (Chronology Text S. 242, Übersetzung S. 231 und 427).

S. 433. Die meteorologischen Erscheinungen sowie zahlreiche meteorologische Ausdrücke sind sehr eingehend bei *Ibn al 'Auwâm* behandelt (Bd. 2, S. 435).

Die Schriften von *al Abaḥḥ* und *Sahl Ibn Bischr* behandeln astrologische Fragen und stehen mit der *βροντολογια* des griechischen Astrologen in Zusammenhang.

---

[1]) *'Askar al Mahdi* ist ein Quartier von Bagdâd, es heißt später *al Rusâfa* (Chaussee), vgl. Le Strange (Bagdâd S. 42, Nr. 189).

Über die Altweibertage (7 Tage vom 26. Februar an) und ihre Kälte handelt sehr ausführlich *al Bêrûnî* (Chronology Text S. 255, Übersetzung S. 244). Eine dem Auftreten der Kälte analoge Erscheinung beobachtet man nach ihm auch für die Hitze. Er vergleicht die Erscheinung mit dem Aufflackern des Lichtes vor dem Erlöschen und der scheinbaren Besserung fiebernder Kranken vor dem Tode:

Der von *al Kindî* angegebene Grund ist nach *al Bêrûnî*, daß die Sonne dann die Quadratur ihres Apogaeum erreicht, den Ort aller Veränderungen, und daß die Wirkung der Sonne auf die Atmosphäre größer ist als diejenige von irgend etwas anderem u. s. w.

'Abd Allâh Ibn 'Alî der Mathematiker in *Buchârâ* übertrug diese Tage entsprechend der Progression des Apogaeums. Sie heißen daher auch die Tage des alten Weibes von *'Abd Allâh*.

S. 442. Zu *D̠û al Qurnain* vgl. vor allem *al Bêrûnî* (Chronology Text S. 36, Übers. S. 43 u. Anm.).

S. 452. Über die magischen Zahlen hat *T̠âbit Ibn Qurra* eine Dissertation geschrieben (*Qifṭî* S. 119, Z. 2). Behandelt hat sie E. Lefébure in Le miroir d'encre dans la magie arabe (Revue africaine Bd. 49, S. 205. Alger 1905). Magische Kreise hat Franklin angegeben. Sie kommen auch bei den Japanern vor (Bibl. Math. Bd. 5, S. 347. 1905). Zu *al Wafq* vgl. auch Cantor, Gesch. der Math. 2. Aufl., Bd. 1, S. 697.

Beiträge VI.

S. 2. Zu den Musikinstrumenten ist nachzutragen, daß zunächst drei Beschreibungen von solchen von *Cheikho* im *Maschriq* (Bd. 9, S. 18[1]) veröffentlicht worden sind nämlich: Beschreibung des Instrumentes, welches *Mûristos* hergestellt hat, dessen Ton 60 Meilen reicht. Herstellung der Gesamtorgel für alle Töne, Herstellung des Gulgul, aus dem, wenn es bewegt wird, verschiedene harmonische, einschmeichelnde Töne austreten, ob statt „Muristos“ „Ariston“ zu lesen, erscheint nicht sicher. — Nur bei der ersten dieser Abhandlungen ist der Verfasser angegeben, doch ist es möglich, daß die anderen von demselben Mann herrühren. Sie scheinen sicher aus dem Griechischen zu stammen; von dem Übersetzer ist nichts bekannt, vielleicht ist es einer der *Benû Mûsâ* oder *Ḥonain Ibn Isḥâq*.

Über *Mûristos* sei noch auf zwei Stellen hingewiesen. Bei *Qifṭî* heißt es (S. 322) *Mûrṭos*, er heißt auch *Mûrsṭos*, ein griechischer Weiser, besaß Praxis und Geschicklichkeit. Zu seinen Werken gehört das Werk über das tönende Instrument, das die trompetende Orgel heißt und über die flötende Orgel, die auf 60 Meilen hin gehört wird. Fast wörtlich ebenso heißt es bei *Abu'l Fidâ* (Hist. anteisl. ed. Fleischer S. 156).

S. 3. Fast dieselbe Beschreibung der Orgel wie in den *Mafâtîḥ* findet sich bei H. Chalfa (Bd. 6 S. 258). H. Ch. meint, daß Aristoteles eine solche Orgel konstruiert hat; und zwar im Abschnitt über die Wissenschaft der Musik.

---

[1]) Vgl. E. W., Mitteilungen zur Geschichte, Bd. VII, S. 54 ff. und die Amarifestschrift.

Bei *Masûdî* (Pariser Ausgabe Bd. 8, S. 91) heißt es: Zu den Musikinstrumenten der Byzantiner gehören *al Urġan*, auf ihr befinden sich 12 Saiten; ihr Ton erstreckt sich weit, sie haben ferner *al Urġanûn* (die Orgel); sie hat Blasebälge aus Fellen und [Röhren] aus Eisen. (Die Vokale der arabischen Worte sind nicht sicher.)

S. 36. Das Wort *Fîlin* ist nach einer Mitteilung von Fränkel identisch mit *Fallîn* = Kork (Dozy, Suppl. Bd. 2, S. 281, wo auch Stellen angegeben sind), man gewinnt ihn von *al Ballûṭ al fallînî*, d. h. der Korkeiche. Das Wort heißt wahrscheinlich φέλλινος, das Adjektiv von φελλός Kork.

S. 37. Bei Bauten kommt auch das Wort „*marṣûṣ*" für „festgefügt" vor, so bei den Mauern von *Ḥimṣ* (Emessa) (*Ibn Gubair*[1]) S. 258, 11 und S. 249, 2), dort sind auch gewaltige eiserne Tore erwähnt, ebenso bei denen von *Ḥarrân*, wo es heißt: erbaut aus Steinen, behauen (*manḥût*), zusammengepaßt.

S. 54. Die verschiedenen Quellen zu der Kette im Hafen von Tyrus sind bei G. Le Strange, Palestine etc. S. 342 ff. zusammengestellt.

Ibn Gubair sagt bei der Beschreibung des Hafens von Tyrus (*Ṣûr*). Zwischen den beiden Türmen zu den beiden Seiten der Einfahrt spannt man eine gewaltige Kette (*Silsila*) aus, die die Schiffe an der Ein- und Ausfahrt hindert; sie kommen nur hindurch, wenn sie gehoben wird. An der Einfahrt stehen Wächter und Beamte, und keiner kann ein- und ausfahren, ohne daß er von diesen gesehen wird. (*Ibn Gubair* Text S. 308, Übersetzung S. 301.)

Beiträge VIII.

S. 170. Zu *'Omar al Chajjâmî* ist folgendes nachzutragen: In einer Festschrift *al Muẓaffarîje* für Baron V. Rosen hat V. Schukowski *'Omar Chajjâm* behandelt. Einen sehr ausführlichen Auszug gibt E. Roß, J. Roy. Asiatic. Society 1898, S. 349. — Aus einem Auszug der Weltgeschichte[2]) *Tarîch-i-Alfî* (vgl. dazu Iranischer Grundriß Bd. 2, S. 316/357) teilt er folgende Stelle mit.

Eine seiner Abhandlungen mit dem Titel „*Mîzân al Ḥikme*" Wage der Weisheit, über die Prüfung des Wertes von Gegenständen, die mit Edelsteinen besetzt sind, ohne die Steine fortzunehmen, erlangte eine gewisse Berühmtheit, ebenso eine andere Abhandlung „Bedürfnisse der Orte", die von der Definition der vier Jahreszeiten handelt und der Ursache der Veränderungen der klimatischen Bedingungen in den verschiedenen Städten und Gegenden.

Aus den meisten seiner Schriften geht hervor, daß *'Omar* an die Seelenwanderung glaubte.

---

[1]) Ausgabe von de Goeje.

[2]) *Tarîch-i-Alfî* wohl Abc der Weltgeschichte. Iranischer Grundriß Bd. 2, S. 356/357. Das Werk ist ausführlich besprochen von Elliot in Bibliographical Index pp. 143—162. — History of India V, pp. 150—176.

Die Schrift sucht *'Omar* nach jeder Richtung hin gerecht zu werden; seine Persönlichkeit ist viel umstritten gewesen und sehr verschieden beurteilt worden.

Beiträge X.

S. 309. Die Erledigung eines Gesuches um Einregistrierung von drei Bewässerungskanälen und ihren Schöpfrädern findet sich bei Karabarek (Führer Nr. 984).

Pingân geht in letzter Instanz auf das griechische *πίναξ* in der Bedeutung Schüssel zurück. (Nöldeke, Persische Studien II, 38, Wiener Sitzungsber. Phil. hist. Klasse Bd. 126, Nr. 12.)

S. 310. *Mallâḥ* hängt nicht mit dem arabischen *Milḥ* zusammen, das nie Meer, wie im Griechischen *ἅλς*, bedeutet. Das Wort stammt aus dem Babylonischen. Es hat zunächst den Schiffer auf dem Euphrat und Tigris bedeutet und ist erst gelegentlich auf den Seeschiffer angewendet worden (Mitteilung von Nöldeke, Praetorius, u. a.).

S. 310, Nr. 15 ist *Silsila* besser als Kette zu übersetzen.

S. 314. Über *Abû Jûsuf* findet sich ein interessanter Aufsatz von Rieder, Deutsche Rundschau Mai 1907.

S. 315. Zu Brunnen, Flüssen, Bewässerung ist auch das von Juynboll herausgegebene Buch der *Jaḥjà Ibn Âdam* († 205 d. H.) über den *Charâg* zu vergleichen.

S. 320 unten. Die Schrift Nr. 5798 rührt von *Umajja Ibn 'Abd al 'Azîz Ibn Abû Ṣalt al Andalûsî Abû Ṣalt* († 528/1134) her.

S. 322. Eine großartige Wasseranlage rührt von *Mutawakkil* her, vgl. *al Ṭabarî* (Bd. III, S. 1438). Dort heißt es: Er befahl im Jahre 245/859, daß ein Kanal gegraben werde. Der Kanal wurde nicht fertig, er kostete sehr viel Geld, 20000 Menschen wurden bei ihm verwendet.

S. 325. Nach Nöldeke entspricht *Barnôsch* dem Namen *Βαλεριανος*.

S. 328. Auch die Marmorsteine der Innenbekleidung des Brunnen *Zamzam* in Mekka wären mit Blei, das zwischen sie in die Fugen gegossen war, verbunden. (*Ibn Gubair* Text S. 87, Übersetzung S. 61.)

S. 336. Da Holz fast im ganzen Orient selten ist, so haben wir unter *Dalw* zunächst immer einen Ledereimer zu verstehen.

S. 337, Z. 40 unten bemerkt Nöldeke: Bei *Ibn Rusteh* handelt es sich allem Anschein nach um die Erfindung der einfachen Handmühle, denn das bedeutet *Raḥà* zunächst, wenn nicht der Zusammenhang auf ein kunstvolleres Instrument führt. Interessant ist die Marginalnote zu *Ibn Rustehs* Stelle *Dast*: *Âsi-âb* bedeutet Wassermühle, aber dann, da man nicht auf die Zusammensetzung achtet, „Mühle" schlechthin, so daß hier „Hand"-(Wasser)-Mühle nichts weiter ist, als das uralte Instrument aus zwei Steinen.

S. 338. Zu den Mühlen am Berg *Karmel* vgl. Graf von Mülinen Z. S. d. D. P. V. Bd. 30, S. 156 u. s. f. Dort ist auch vom *Badd* und den Weinpressen *Midbise* und *Ma'ṣira* gehandelt. Zu dem *Raqqâṣ* d. h. einer Schelle, die mit der Mühle verbunden ist, und tönt, so lange Getreide im

Trichter ist, vgl. *Muhammad Bei Otmân Galâl* ed. F. Kern, Leipzig 1908, S. 144.

S. 338, Z. 2 von unten lies: White statt Wright. Z. 3 von unten lies: Relation statt Description.

S. 339. Auf eine interessante Stelle über den Bau des Hafens von *'Akka* war Herr Prof. Fraenkel in Breslau so freundlich, mich aufmerksam zu machen. Sie steht *Muqaddasî* S. 162/163. *Jaqût* Bd. 4, S. 107 und *Qazwînî* Bd. 2, S. 148. Nach der ersten Stelle hat auch G. Le Strange, Palestine S. 328 eine Übersetzung mitgeteilt.

Die Übersetzung lautet etwa: *Abû 'Abd Allâh Muhammad Ibn Ahmed Ibn Abî Bekr al Bannâ* (der Baumeister) *al Baschscharî* [1]. *'Akka* ist eine große wohlbefestigte Stadt; sie wurde in dieser Weise erst stark befestigt, als *Ibn Tûlûn* [2] zu ihr kam. Er hatte vorher Tyrus gesehen und die Ringmauer um dessen Hafen. Er wollte einen ähnlichen Hafen für *'Akka* bauen; da versammelte er die Handwerker von weit und breit und setzte ihnen seinen Plan auseinander. Da sagte man ihm, in der Jetztzeit hat keiner den Weg zum Bauen im Wasser gefunden; darauf wurde ihm unser Großvater (d. h. der des berichtenden *Abû 'Abd Allâh*) *Abû Bekr al Bannâ* genannt, und man sagte ihm, wenn einer in diesen Sachen bewandert ist, so ist er es. Da schrieb *Ibn Tulûn* an ihn, ließ ihn kommen und legte ihm die Sache vor. Der sah die Sache als etwas Leichtes an und verlangte, daß man ihm grobe (*ġaliz*) Balken (*falaq*) aus Sykomorenholz herbeischaffe. Als dies geschehen, stellte er sie auf der Wasseroberfläche, entsprechend der Größe des Landkastelles nebeneinander und verband sie untereinander; an der Westseite machte er einen großen Durchlaß. Auf den Balken baute er dann Steine und Mörtel (*Schîd*) auf. Beim Bauen machte er stets fünf Konstruktionen (*Dâmûs*) [3], welche er durch dicke Säulen verband, um den Bau zu festigen. So oft die Schiffe beschwert wurden, sanken sie unter. Merkte er, daß sie auf dem Sand festsaßen, so machte er sie zu einer vollständigen Scheidewand, so daß sie sich nicht rührten. Dann baute er da weiter, wo er aufgehört hatte, und so oft der Bau zu der vorher hergestellten Wand kam, fügte er ihn in diese ein und vernähte (verband) ihn mit ihr [4]. Dann machte er

---

[1]) Es ist dies natürlich nicht der bekannte Mathematiker *Ibn al Bannâ* (1258—1339) (Suter, Nr. 399, S. 102).

[2]) *Ibn Tûlûn* (835—883) ist der Stammvater der *Tulûniden* und der, Erbauer der *Ibn Tûlûn* Moschee (vgl. E. K. Corbet, The life and works of *Ahmad Ibn Tûlûn*. Journ. of the Roy. Asiat. Society, Bd. 28, S. 527 1891, der Bau in *'Akka* ist nicht erwähnt.

[3]) Zu *Dâmûs* vgl. Dozy Suppl. Bd. 1, S. 460.

[4]) Da unter *Falaq* Balken zu verstehen sind, so hat man wohl anzunehmen, daß aus diesen Flöße gebildet wurden, dann deren Oberfläche vollkommen abgedichtet wurde und dann gleichsam hohle, wasserdichte Steinkästen aufgeführt wurden, die langsam untersanken. Es entspräche dies auch gewissen Bedeutungen von *Dâmûs*. Bei einem

über die Öffnung eine hochgespannte Brücke (*Qantara*). Die Schiffe fuhren jede Nacht in den Hafen (Bau). Zwischen ihm und dem offenen Meer wurde eine Kette gespannt, wie in Tyrus. *Ibn Ṭulûn* gab ihm 1000 *Dinâre* (ca. 10000 Mk.) außer den Ehrenkleidern und den Reittieren und sein Name steht bis auf den heutigen Tag darauf geschrieben.

S. 347 sei folgendes zugefügt: Bei Besprechung eines Werkes, das durch *Ḥamza Ibn al Ḥasan al Isfahânî* von *Muḥ. Ibn Mûsà Ibn Schâkir* herrührt, sagt *al Bêrûnî*: Das Buch wird *Ṯâbit Ibn Qurra* zugeschrieben, da er der Protégé dieser Leute war, vollständig in ihnen aufging und weil er es war, der für sie ihre wissenschaftliche Werke „polierte" (sauber ausarbeitete). (*al Bêrûnî*, Chronology ed. Sachau Text S. 52, Übersetzung S. 61.) Auch sonst finden sich in der Chronology mancherlei Bemerkungen über die *Benû Mûsà* und *Ṯâbit Ibn Qurra.*

S. 353. Zu Zauberbechern etc. vgl. C. de Vaux, A propos des merveilles de la mécanique ancienne (Mitteilungen Bd. 3, S. 478. 1904).

S. 355. Zu Meteorologie. Die *Anwâ* sind nur gewisse Gestirne, die meteorologisch wirksam sind. Zu ihnen und den meteorologischen Verhältnissen überhaupt vgl. *al Bêrûnî*, Chronology ed. Sachau (Text S. 242, Übersetzung S. 281). Dort finden sich auch zahlreiche Bemerkungen über die Anschauungen der verschiedenen Völker nach dieser Richtung.

---

massiven Bau wäre das Ganze gleich gesunken. Wenn die Flöße auf dem Boden aufsaßen, wurden die Hohlräume ausgefüllt und die Zwischenräume zwischen den einzelnen Bauten untereinander verfestigt. Die Möglichkeit dieser Art des Bauens ergibt sich aus dem relativ seichten Wasser, wie aus der folgenden Angabe von *Ibn Gubair* folgt. Er sagt vom Hafen von *'Akka*, daß er nach Lage und Gestalt dem Hafen von Tyrus gleicht, aber nicht wie dieser Schiffen von großer Tragkraft zugänglich ist; daher ankern diese vor dem Hafen, und nur die kleinen fahren ein (Text S. 308, Übersetzung S. 301).

Beiträge
zur Geschichte der Naturwissenschaften. XIII.

Von Eilhard Wiedemann.

Über eine Schrift von *Ibn al Haiṭam* „Über die Beschaffenheit der Schatten“ [1]).

Unter den Physikern des *Islâm* ragen zwei Gelehrte ganz besonders hervor, *al Bêrûnî* und *Ibn al Haiṭam*. Während wir vom ersteren vor allem ein Werk über spezifische Gewichtsbestimmungen besitzen, verdanken wir dem letzteren eine größere Anzahl kleiner optischer Arbeiten, die nach verschiedenen Richtungen sein Hauptwerk „de aspectibus“ ergänzen, welch letzteres in ganz hervorragender Weise die Entwicklung der Optik bis auf Kepler beeinflußt hat[2]).

Die folgenden Seiten sollen sich mit *Ibn al Haiṭams* Schrift über die Beschaffenheit der Schatten befassen, in der er nach seiner Aussage als erster nachweist, daß neben dem lichtlosen Kernschatten noch ein zweiter Schatten existiert, dem Licht beigemischt ist. Behandelt sind die drei möglichen Fälle, daß der leuchtende Körper ebenso groß ist wie der schattengebende Körper, kleiner oder größer als dieser. Im letzten kompliziertesten Fall wird auch noch die Lichtverteilung für verschieden weit von dem schattengebenden Körper abstehende Ebenen eingehend untersucht. Angewandt werden die Entwicklungen auf die Lehre von der Mondfinsternis. Die Theorie ist so weit geführt, als dies ohne Berücksichtigung der Abnahme der Intensität mit der

---

[1]) Herrn Prof. Dr. Reiger, der so freundlich war Alles nachzukontrollieren, sage ich an dieser Stelle den besten Dank.

[2]) Eine möglichst vollständige Übersicht über die Leistungen von *Ibn al Haiṭam* habe ich in der Festschrift für Prof. Rosenthal gegeben.

Entfernung und des Einflusses des Austrittswinkels möglich ist[1]). Von besonderem Interesse ist die Abhandlung dadurch, weil in systematischer Weise die erhaltenen theoretischen Resultate geprüft werden und deren Übereinstimmung mit der Beobachtung nachgewiesen wird.

Ich habe nicht eine vollständige Übersetzung gegeben, sondern den Text zum Teil gekürzt und das Wesentliche herauszuheben gesucht. Wie auch sonst bei *Ibn al Haiṯam*, so ist auch hier die Darstellung eine sehr breite und bewegt sich vielfach in Wiederholungen, besonders da, wo neue und dem Verfasser besonders interessierende Resultate gewonnen werden. Das ist wohl auch der Grund, warum schon von *Kamâl al Dîn Abu'l Ḥasan al Fârisî* († 1320) ein Auszug (*Taḥrîr*) aus der obigen Schrift verfaßt wurde. Sie ist mit dem *Tanqîḥ al Manâẓir*, einem Auszug nebst Kommentar der großen Optik und anderen bedeutenden Werken *Ibn al Haiṯams*, in Leyden (Kod. 1011) vorhanden.

Mir standen zur Bearbeitung einmal von mir vor Jahren hergestellte Photographien des Leydener Textes zur Verfügung, sowie dank der Güte von Herrn Prof. Dr. Stern eine Berliner Handschrift (Berlin Katalog 6019). Die letztere ist ziemlich gut geschrieben, aber leider nicht sehr korrekt; die Figuren lassen vielfach zu wünschen übrig, haben aber alle Buchstaben. Dagegen sind die Figuren im Leydener Kodex sehr gut und sauber

[1]) Von neueren Arbeiten seien erwähnt H. Seeliger. Abh. d. k. bayer. Akademie d. Wiss. München, II. Klasse 19, II. Abt., S. 395. 1898; Himmel u. Erde 9, S. 276. 1897; H. Paschen. Inaug.-Dissert. Marburg. 1907.

Eine eingehende Besprechung der Kenntnisse von den Sonnen- und Mondfinsternissen ist von F. Boll in Pauly-Wissowa, Realencyklopädie Bd. 6, unter Finsternisse gegeben.

Auf eine Reihe von Stellen bei antiken Schriftstellern, an denen über Schatten gehandelt wird, so Aristoteles Problemata XV., 5. 9. 10. 10, Meteorologie I, 8, 6, Ptolemaios an verschiedenen Stellen, war Herr Professor Heiberg so freundlich mich aufmerksam zu machen, doch habe ich dort nichts von dem Schlagschatten gefunden, ebensowenig in Euklids Optik, vgl. besonders die Rezension von Theon.

Auch *Qaswînî* erwähnt bei der Besprechung der Mond- und Sonnenfinsternis (Übersetzung von Ethe S. 38 u. 52) nichts vom Schlagschatten. (Nach Ethe könnte es scheinen, als ob von der Erde Strahlen ausgehen, das würde aber aus dem Text selbst nicht folgen.) Ebensowenig finden

ausgeführt, bei zwei derselben fehlen aber die Buchstaben. Von der Handschrift gilt das im Leydener Katalog gesagte „charactere minutissimo et interdum lectu difficiliori exaratae, cum figg quam nitidissimis". Bei der Benützung beider Texte ließ sich der Inhalt des Ganzen vollkommen sicher stellen.

Aus dem Inhalt folgt ohne weiteres, daß es sich weder um Tangenten und Kotangenten, wie Wöpcke meinte, noch um Schattenwerfung (im astrologischen Sinn) handelt.

Abhandlung von *al Ḥasan Ibn al Ḥusain Ibn al Haiṯam* Über die Beschaffenheit der Schatten [1]).

Eine [2]) der Grundlagen, auf die man sich in der Astronomie stützt, ist die Bewegung der Sonne und des Mondes und die Kenntnis der Zeiten und der Beträge der Stunden und der Lage der Sonne zu jeder Zeit des Tages. Die wissenschaftliche Grundlage für die Verdunkelungen des Mondes und die Beträge der Zeiten [zu denen sie stattfinden] bilden die Schatten der dichten Körper, wenn auf sie das Licht fällt und zwar nur von einer Seite. Die Gestalt der Schatten ist je nach den Größen der leuchtenden und der verfinsternden Körper verschieden. Sie unterscheiden sich weiter nach Stärke und Schwäche entsprechend der Größe und dem Licht der leuchtenden Körper. — Wir fanden, daß alle, welche über die Schattenlehre gehandelt und die Schatten benutzt haben, ohne Unterschied eine und dieselbe Methode bei der Feststellung der Gestalt des Schattens befolgten. Als wir nun unser Augenmerk gerichtet hatten auf die Verifizierung der Beschaffenheit der Schatten und auf die genaue Prüfung der Unterschiede in ihrer Gestalt, Stärke und Schwäche, da fanden wir, daß der Weg, den die Vertreter der Schattenlehre und derer, die die Schatten anwandten, eingeschlagen hatten, nicht genau untersucht und gründlich studiert war. Wir fanden, daß jeden Gegenstand, den sie mittelst der Schatten zu ergründen suchten, ein Irrtum trübte (fehlerhaft erscheinen ließ),

---

sich bei *al Battânî* (ed. Nallino) und *al Farġânî* (ed. Golius), Angaben über den Schlagschatten.

[1]) Der Kommentar gibt an „sie besteht in 6 Hauptstücken; von ihnen sind im Text nur 5 bezeichnet; da, wo wohl das sechste beginnt, steht in der Übersetzung 6*.

[2]) Den ersten Abschnitt bezeichnet der Kommentator als „Einleitung".

weil sie die genaue Untersuchung der Beschaffenheit und der Form des Schattens nachlässig behandelt hatten. Daher beabsichtigten wir, diesen Gegenstand, d. h. die Gestalt des Schattens kurz und bündig zu erörtern und seine Beschaffenheit nach Stärke und Schwäche eingehend und sorgfältig zu prüfen, damit dadurch alles, was man in der Astronomie und, was damit zusammenhängt, durch den Schatten zu ergründen sucht, sicher gestellt werde und dadurch alles ergänzt werde, in dem sich eine Lücke bei den früheren Erörterungen fand.

Ich sage, daß der Schatten im Fehlen von irgendwelchem Lichte an dem Ort des Schattens besteht; dies rührt daher, daß jeder dichte Körper, falls Licht auf ihn fällt, die hinter ihm liegenden Gegenstände gegen dies Licht schirmt. Nimmt man den dichten Körper fort, so beleuchtet ihn wiederum dies Licht, das vorher abgeschnitten war. Bringt man den dichten Körper an seinen ursprünglichen Ort zurück, so wird der ursprünglich beschattete Ort wieder beschattet. Hieraus geht hervor, daß der Schatten, der sich an dem gegen das Licht verhüllten Ort befindet, in dem Fehlen des auf den dichten Körper ausgestrahlten Lichtes an dem Orte des Schattens besteht. — Strahlt auf den Ort des Schattens Licht von einer oder von mehreren Seiten, so bleibt dieser Ort doch noch im Schatten, falls ihm Licht fehlt, das dem Ort des Schattens irgendein Licht zusenden kann. Finsternis entsteht aber, wie im Innenraum der Häuser, falls die Türen geschlossen sind und in Höhlen und in Brunnen, falls in sie gar kein Licht gelangen kann.

Die Finsternis (*Ẓulma*) besteht im vollkommenen Fehlen des Lichtes, der Schatten besteht im Fehlen von irgendwelchem Licht. Jede Finsternis ist Schatten, aber nicht jeder Schatten Finsternis. Ein Ort, der von zwei oder mehreren Seiten beschattet wird, und auf den das Licht von einer oder mehreren anderen Seiten strahlt, ist ebenfalls „Schatten“ aber nicht „Finsternis“.

Man nennt auch einen Ort mit wenig Licht einen verfinsterten, doch nur in bildlicher und nicht in strenger Weise, ebenso nennt man einen Ort mit vielem Licht, wenn er gegen ein geringes Licht geschirmt ist, einen leuchtenden und nicht einen Schatten, wenn man nämlich den Schatten, der sich dort

befindet, nicht bemerkt. An einem gegen irgendein Licht geschirmten Ort, auf den das Licht der Sonne fällt, sieht man den Schatten nicht, der auf ihm liegt, und man weiß nicht, daß dort sich ein Schatten befindet. Dieser Ort heißt nicht beschattet, sondern hell. Auf ihm befindet sich aber doch ein Schatten. Streng genommen besteht die Finsternis im vollkommenen Fehlen von Licht und der Schatten darin, daß eine bestimmte Menge Licht fehlt, zugleich aber auch dem Schatten beigemischtes Licht vorhanden ist. Dieser Schatten kann wahrnehmbar oder nicht wahrnehmbar sein. Unter veränderten Umständen besteht der Schatten in dem [vollkommenen] Fehlen von Licht an dem Schattenort. Schatten nennt man nur den, den man bemerkt.

Der Schatten pflanzt sich in gerader Richtung auf gedachten geraden Linien fort, zwischen dem leuchtenden Körper und dem Schatten; dies rührt daher, daß alles Licht sich von dem leuchtenden Körper auf den Richtungen (*Samt*) von geraden Linien ausbreitet. Das tut auch das Licht, das vom leuchtenden Körper zu dem Schatten geht, wenn man den beschattenden Körper fortnimmt. Der Versuch beweist, daß der Schatten auf entsprechenden Linien fortschreitet. Ist der schattengebende Körper begrenzt, so schreitet das Licht, welches gerade an der Umgrenzung vorbeigeht, in gerader Richtung weiter und gelangt hinter den schattengebenden Körper. Dieses Licht bildet den Umfang des Schattens hinter dem schattengebenden Körper.

Von diesem den Schatten begrenzenden Licht findet man durch den Sinn (*Ḥass*), daß er auf geraden Linien fortschreitet. Hierdurch ist bewiesen, daß der Schatten und die ihn begrenzenden Lichtstrahlen in gerader Richtung fortschreiten.

1. Wir sagen, daß jeder dichte Körper, wenn auf ihn Licht von einem leuchtenden Körper gestrahlt wird, hinter sich Schatten erzeugt, die verschieden nach Stärke und Schwäche sind; sie hängen insgesamt zusammen und schreiten in gerader Richtung hinter dem schattengebenden Körper fort; sie erstrecken sich in die Ferne, indem sie sich erweitern, jedesmal wenn sie sich von dem dichten Körper entfernen, werden sie weiter (d. h. breiter, von größerem Querschnitt).

Als Beispiel diene das folgende: Der leuchtende Körper sei ab, der dichte Körper sei dg, auf dem Umfang von dg

nehmen wir einen beliebigen Punkt g an. Wir denken uns nun durch g eine Ebene gelegt, die die beiden Körper ab und gd schneidet, dies geschehe in den Punkten a und b bezw. g und d. Wir ziehen nun ab und gd und ferner ag und bd und verlängern letztere in gerader Richtung. Die Linien ag und bd können nun parallel sein oder sich im Körper ab oder im Körper gd schneiden (d. h. oberhalb von ab oder unterhalb von gd).

Sie seien zunächst parallel (d. h. ab und gd mögen gleich groß sein) (Fig. 1). Wir verlängern ag nach e und bd nach r. Durch

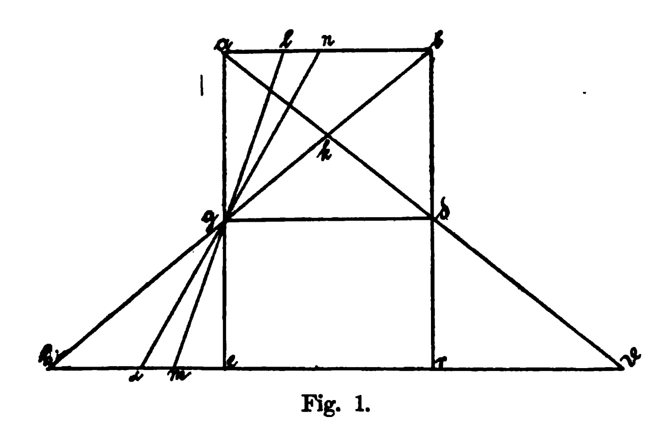


Fig. 1.

den Punkt e ziehen wir eine Gerade heϑ [1]), die der Geraden gd parallel ist. Wir verbinden die Punkte b und g und verlängern die Linie bg; sie schneidet hϑ im Punkte h, ebenso zieht man ad, sie schneidet hϑ in ϑ. Die Linien bg und ad schneiden sich im Raum zwischen ab und gd im Punkte k. Auch von jedem Teil eines leuchtenden Körpers geht das Licht in geraden Linien aus; ein solcher Teil sei al. Wir ziehen lg und verlängern es bis zu he, es schneidet he in m. Alle von al ausgehenden und g berührenden Linien schneiden die Linie em. Die Linie em erhält also Licht von dem Teil al. Von jedem Punkte aber von ab, dessen Verbindungslinie mit einem Punkt von em durch gd geschnitten wird, gelangt kein Licht nach em, also z. B. nicht von lb. Ist al ein relativ kleiner Teil von ab, so ist auf em weit mehr Schatten des leuchtenden Körpers als zugestrahltes Licht.

---

[1]) Statt des arabischen ṭ ist ϑ gesetzt.

Wir wollen nun ln = al[1]) machen, wir ziehen ferner ng, es treffe ϑh in *a*[2]). Das Licht von al trifft auch auf *a*m, so daß die Linie *a*m durch das Licht der beiden Teile al ln beleuchtet ist, dagegen erhält sie kein Licht von dem Stück nb. Demnach ist das Licht auf der Strecke m*a* stärker als das auf der Strecke em, und der Schatten auf m*a* ist schwächer als der auf der Strecke em.

Hieraus folgt, daß sich auf der Linie eh ein kontinuierlicher Schatten befindet, der aber an verschiedenen Stellen verschieden ist. Nahe am Punkt e ist er stark, nahe am Punkt h schwach, ebenso [aber umgekehrt] ist es mit dem Licht. Der Schatten ist verschieden stark längs der Linie, er ist gradweise abschattiert, und ein Teil ist nicht gegen den anderen getrennt, d. h. die Dunkelheit ändert sich allmählich.

Ganz dieselben Betrachtungen kann man für den Teil rϑ anstellen.

Wir haben also zwischen e und r vollkommenen Schatten, dem nicht übergelagert ist irgendwelches Licht von dem Körper ab, und die beiden nach außen gradweise abnehmenden Schatten. — Ebenso ist es auf der ganzen Fläche oder und den an sie angrenzenden Stücken.

Ziehen wir also parallel zu hϑ eine Linie, sei es näher an gd, sei es weiter von ihr fort als hϑ, so tritt auf ihnen ein Schatten auf, der dasselbe Bild bietet wie der Schatten auf hϑ. Ferner ergibt sich, daß die Linien gh und dϑ den Schatten auf beiden Seiten begrenzen. Die Linien gh und dϑ treffen sich bei Punkt k. Schreiten sie nach der Seite von hϑ fort, so wird ihr Zwischenraum größer, und mit ihnen schreitet der Schatten fort. Aus diesen Darlegungen folgt, daß der Schatten des Körpers gd fortschreitet, und zwar indem er sich erweitert.

Sobald der Schatten sich von dem Körper gd entfernt, entsteht an seinen Seiten ein mit Licht gemischter Schatten, er ist abgestuft, in der Mitte des Schattens enthält er kein beigemischtes Licht, und seine beiden Ränder sind in den der Mitte zu gelegenen Teilen schwächer als an den entfernteren, und das wollten wir beweisen.

---

[1]) Die Zeichnung ist nicht ganz richtig.

[2]) *a* ist für das arabische *'Ain* gesetzt.

2. Die beiden Linien ag und bd mögen sich im Körper ab treffen (Fig. 2), und zwar in l, d. h. der leuchtende Körper sei kleiner als der schattengebende. Wir verlängern ag. Durch den Punkt e von ag ziehen wir eine zu gd parallele Linie herϑ (C). Wir ziehen bg und verlängern sie, bis sie die Linie C in h schneidet, wir ziehen weiter ad, sie treffe die Linie C in ϑ. Die Linien bg und ad schneiden sich im Punkt k. Nun sei an ein Teil von ab. Wir ziehen ng, die die Linie C in α trifft.

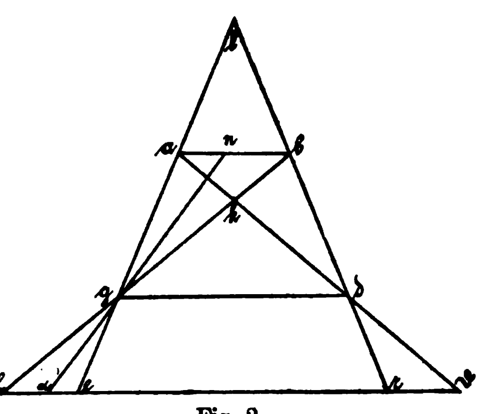


Fig. 2.

Es wird nun genau so wie früher gezeigt, daß ein vollkommen dunkler Schatten in dem Raume zwischen ge und dr und deren Verlängerungen entsteht, daß in den beiden verlängerten Dreiecken hge und rdϑ sich mit Licht gemischter Schatten findet, dessen Dunkelheit von innen nach außen abnimmt, und daß die Schatten sich, indem sie weiter werden, in die Ferne erstrecken. Den Schatten begrenzen die in k sich schneidenden Linien gh und dϑ.

3. Die beiden Linien ag und bd mögen sich auf der Seite von gd schneiden (Fig. 3), und zwar im Punkte e auf der zu gd parallelen Linie reh. Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, daß längs er und eh die Schatten und Lichter verschieden stark sind und auch deren Verteilung. Wie auf der Linie er verhält es sich auf jeder Linie zwischen hr und gd. In dem Dreieck gde ist nur Schatten vorhanden. Diesen Schatten allein haben die, die sich bisher mit

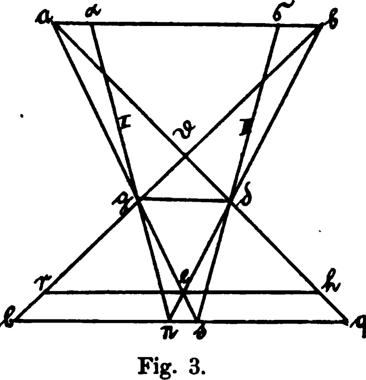


Fig. 3.

den Schatten abgaben, behandelt; sie gingen nicht über ihn hinaus und erwähnten keinen anderen als ihn[1]).

Nun wendet sich *Ibn al Haiṭam* zu der Betrachtung der Schattenverteilung auf Linien, die weiter als rh von gd abliegen.

Wir zeichnen hinter und parallel zu rh eine Linie fq, wir ziehen ferner ae und be, bis sie fq in s und n treffen. Wir verbinden ng und sd und verlängern sie, bis sie ab in *α* und *σ*[2]) schneiden. Da nun fs in dem Raum zwischen den beiden Linien seg und grf liegt, so ist der Schatten auf ihr in derselben Weise verteilt wie auf er, wie in den beiden vorhergehenden Kapiteln gezeigt ist, wobei das Licht von a*α* nach sn gelangt. Dasselbe ist für das Licht auf *σ*b der Fall. Die Linie sn empfängt also Licht von a*α* und *σ*b, freilich nicht von jedem Punkt von a*α* und *σ*b, denn sn liegt zwischen den Linien gn und gs bezw. zwischen den Linien dn und ds.

Man denkt sich nun sn sowie a*α* und *σ*b je in eine gleiche Anzahl von Teilen geteilt, dann empfängt der n anliegende erste Teil nur das Licht von einem Teil, der an a anliegt, der zweite Teil das Licht von zwei Teilen u. s. w. gradweise, dasselbe gilt für die an b anliegenden Teile.

Nun werden gesondert die Fälle untersucht, daß die beiden Linien ng*α* und sd*σ* parallel sind oder sich schneiden.

Sind sie parallel, so gelangt von *ασ* kein Licht nach sn, wie bei Figur 1. Um die Verteilung in ns zu diskutieren, wird nun sn in 10 Teile geteilt und ebenso a*α* und b*σ* und gezeigt, daß die Summe der Belichtungen von a*α* und b*σ*, die sn erhält, stets die gleiche ist, so daß der Schatten gleich und ähnlich ist. Unterscheiden sich die Linien a*α* und b*σ* nicht wesentlich voneinander, so ist auch in diesem Falle der Schatten ein gleichmäßiger. Auf den Strecken nf und sq dagegen ändert sich der Schatten stufenweise.

Schneiden sich (Fig. 3) die Linien ng*α* und sd*σ* auf der Seite von ns, so ist die Linie ns gegen *ασ* verdunkelt und *ασ* ist größer als für den Fall, daß *α*n und s*σ* parallel sind, und es gelangt kein Licht von *ασ* auf ns.

[1]) Das bezieht sich auf die Einleitung und zeigt, worin *Ibn al Haiṭam* über die Früheren hinausging, so über *al Kindî* (vgl. w. u.).

[2]) *σ* ist für ṣ genommen.

Schneiden sich (Fig. 3) ngα und sdσ auf der Seite nach ab zu, so kommen drei Fälle in Betracht, entweder schneiden sie sich zwischen ab und gd oder auf ab selbst oder hinter ab.

Schneiden sich die beiden Linien hinter ab, so ist die Sache wie wir dies früher auseinandergesetzt haben, d. h. ns empfängt kein Licht von $\alpha\sigma$, diese Strecke ist kleiner, als wenn die Linien parallel verlaufen.

Liegt der Schnittpunkt der beiden Linien auf ab, so werden die beiden Punkte α und σ zu einem einzigen, und die beiden Teile aα und σb stoßen in diesem Punkte zusammen, und auf die Linie ns kommt Licht von der ganzen Linie ab, d. h. es gibt keinen Punkt auf ab, von dem nicht Licht auf ns gelangte.

Treffen sich (Fig. 4) ngα und sdσ unterhalb der Linie ab in t (entspricht dem ϑ der früheren Figuren), so ist $\sigma\alpha$ den beiden Teilen, durch welche sn beleuchtet wird, gemeinsam. Man erhält in der Mitte auf ns wieder einen gleichmäßigen Schatten; auf nf und sq dagegen Licht und Schatten, die beide abgestuft sind, und zwar in der früher geschilderten Weise.

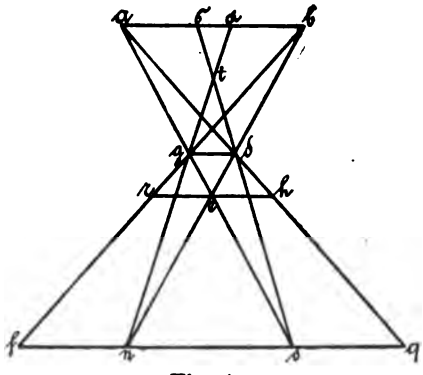


Fig. 4.

Im ganzen erhalten wir also einen lichtlosen Schatten, der nach e zu immer schmäler wird, jenseits von e haben wir einen schwachen Schatten, der in der Mitte gleichmäßig hell ist und dann nach außen sich abschwächt. Er tritt in den verlängerten Dreiecken rge und edh auf und ist an den Rändern ge und de kräftiger als nach außen.

Dieselben Entwicklungen gelten nun für jede andere durch die beiden Körper ab und gd gelegte Ebene, und man erhält einen körperlichen Schatten, den *Ibn al Haiṯam* sich auch so gebildet denkt, daß er (Fig. 3) von ϑ nach der Mitte von ab eine Linie zieht und um diese die ganze Figur rotieren läßt. Die eine Grenze des Schattens ist durch gd gebildet, die andere durch den von den verlängerten Linien ϑg und ϑd erzeugten Kegelmantel.

Die Ergebnisse werden noch einmal etwa folgendermaßen zusammengefaßt. Ist der leuchtende Körper gleich dem schattengebenden Körper, so ist der lichtlose Schatten an Dicke gleich dem schattengebenden Körper. Ist der leuchtende Körper kleiner und zwar beliebig kleiner als der schattengebende, so ist der lichtlose Schatten ein sich in die Ferne erstreckender und sich erweiternder Kegel. Ist aber endlich der leuchtende Körper größer als der schattengebende, so erstreckt sich der lichtlose Schatten bis zu einer Spitze (er bildet einen Kegel); was über diese Spitze hinausliegt ist ein Schatten, der sich bei dem Fortschreiten fortwährend erweitert und dem überall Licht beigemischt ist.

Diese ganze prinzipielle Erörterung gilt für jede Form des leuchtenden und für jede Form des schattengebenden Körpers. Denn das, was wir entwickelt haben, hängt weder von der Gestalt des leuchtenden, noch derjenigen des beschattenden Körpers ab. Aus alledem eben entwickelten geht hervor, daß jeder dichte Körper, auf den Licht von einem leuchtenden Körper fällt, hinter sich einen sich erweiternden und sich in die Ferne erstreckenden Schatten erzeugt, mag nun der leuchtende Körper gleich, kleiner oder größer als der schattengebende sein.

Nun wird noch im Anschluß an die Licht- und Schattenverteilung auf der Linie fq geschildert, wie ganz entsprechend auf einem den Schatten schneidenden Körper die Licht- und Schattenverteilung erscheint, und wie sich dieselbe beim Entfernen dieses Körpers von gd ändert. Dabei werden immer wieder die nach den Seiten hin abgestuften Schatten betont. Betont wird noch, daß dies nur für Körper gilt, auf die Licht nur von einer Seite und nicht zugleich von anderen fällt.

Dann werden die Resultate experimentell geprüft und dabei folgendermaßen fortgefahren.

Wir sagen, daß diese Resultate auch mit dem Sinn gefunden werden, und zeigen, wie dies geschieht, und legen kurz dar eine Versuchsmethode, mittelst deren man diese Resultate mit dem Sinn erzielt. Wir sagen, daß, wenn der Beobachter das, was wir gesagt, vollständig beobachten will, er eine Lampe mit einem dicken Docht aufstellt, sie mit Ol füllt und anzündet; er stellt sie auf einen von der Erde sich erhebenden Leuchter. Er stellt sie in das finstere Haus in der Nacht, weder im Haus

noch in der Nähe des Hauses darf ein Licht außer dem der Lampe sein. Auch darf in dem Hause kein Wind (Zug) sein, falls er zur Zeit des Windes beobachtet. Die Wände des Hauses sollen staubfarbig sein oder schwach gefärbt (*munkaschafa al Laun*) und nicht weiß von strahlendem Weiß, denn das Weiß verdeckt den feinen (zarten *raqîq*) Schatten. Dann stellt der Beobachter auf einen dünnen Stab (*ʿÛd*) wie einen Zahnstocher (*Chalâla*) oder etwas, was entsprechend dünn ist, und nähert den Stab der Vorderseite der Lampe. Die Lampe steht von der Wand des Hauses ab, aber nicht beliebig weit, sondern zwischen ihr und der Wand sollen 2 Ellen oder weniger liegen. Denn der Schatten wird, wenn er sehr weit entfernt ist, dünn und ist verborgen (den Blicken entzogen). Der dünne Stab wird zwischen die Lampe und die Wand gestellt, und zwar quer zu dem „Feuer" der Flamme, und man betrachtet das, was auf der Wand von dem Schatten des Stabes zu sehen ist. Man findet auf der Wand einen Schatten; seine Breite ist viel größer als die Breite des Stabes. — Wir nähern den Stab der Lampe, dann erweitert sich der Schatten nach der Breite, und wenn man ihn von der Lampe entfernt, so wird er schmal. — Wenn man die Ränder des Schattens untersucht, findet man sie zart (d. h. aufgehellt), und seine Mitte ist dunkel. So oft man sich von der Mitte entfernt, wird der Schatten schwächer.

Der Stab sei nun dünn, das Feuer in der Lampe lebhaft (hell) und die Länge der Flamme[1]) vielmal größer als die Breite des Stabes. Wir denken uns zwei gerade Linien, die von den Enden der Flamme nach den beiden Seiten[2]) des dünnen Stabes ausgehen, dann treffen sie sich in der Nähe des Schattens. Wäre nun der Schatten eben derjenige, welchen die beiden Linien, welche von dem Umfang des leuchtenden Körpers zu dem des schattengebenden gehen, einschließen, so müßte man den Schatten in der Nähe des Stabes und in einem kleinen Abstand hinter ihm schneiden[3]), und zwar insbesondere, wenn man den Stab der

---

[1]) Der Berliner Text hat *Nâr* Feuer, der Leydener Kommentar *Ḏûbala* Kerzendocht, Kerzenflamme.

[2]) Der Kommentar hat „von dem oberen Ende zu der oberen Seite und von dem unteren Ende zu der unteren Seite."

[3]) Die Entwicklungen sollen wohl zeigen, daß die Betrachtungen der Alten, die nur den lichtlosen Schatten behandelten, nicht stichhaltig

Lampe nähert. Das Verhältnis der Entfernung a der Spitze des Schattens von der Lampe zu dem Abstand b der Spitze von dem Schattengeber ist gleich dem Verhältnis der Breite der Flamme f zu der Breite des Stabes s. Ist der dünne Stab nahe an der Flamme, so ist der Abstand b (die Länge des Schattens) eine kleine Größe; nähert man den Stab sehr der Flamme, so reicht die nach der Spitze sich erstreckende Dunkelheit nicht bis zu der Wand und nähert sich ihr auch nicht. Der sich nach der Spitze hin erstreckende Schatten ist ein durchweg gleicher, lichtloser Schatten. Erblickt man auf der Wand einen Schatten des Stabes, der viel breiter als der Stab und die Flamme ist, so ist der auf der Wand sichtbare Schatten nicht der spitz zulaufende Schatten, sondern der sich ausdehnende Schatten, dabei sind seine Ränder matt und seine Mitte dunkel. Es entspricht dies den Ausführungen der dritten Proposition.

Entsprechende Beobachtungsresultate erhält man, wenn der Stab so breit oder breiter als die Flamme ist.

Hiernach ist es möglich, die Beschaffenheit des Schattens, den das Licht der Flamme erzeugt, zu untersuchen und mittelst des Sinnes Übereinstimmendes mit dem zu finden, was früher erläutert ist.

Wir müssen noch die Beschaffenheit des Schattens im sehr kräftigen Sonnenlicht beobachten, von dem schon eine kleine Menge einer großen Lichtmenge entspricht, daher bleiben die feinen Ränder dem Sinne verborgen. Zur Beobachtung stellt man einen dünnen Stab gegenüber der Sonne auf, wenn diese auf die Erde scheint. Man wählt eine Stelle der Erde von staubiger Farbe aus und stellt den Stab quer gegenüber der Sonne auf. Dann findet man den Schatten des Stabes auf der Erde mitten im Licht der Sonne, seine Breite ist größer als diejenige des Stabes. Erhebt man den Stab von der Erde, so nimmt die Schattenbreite zu. Doch ist die Zunahme klein, daher sieht man die Erweiterung des Schattens nur, wenn die Entfernung des Stabes von dem Schattenort beträchtlich ist. „Über die Feinheit und Schwäche dieses Schattens werden wir im Verlauf dieses Kapitels handeln".

---

sind. Dafür spricht, daß der Satz mit „wäre" mit lau, dem irrealen eingeleitet wird.

Die Betrachtungen über das Verhalten sehr breiter Stäbe übergehen wir.

Fällt der Schatten des dünnen Stabes auf eine senkrechte Wand, und ist der Abstand zwischen Stab und Wand und Erdoberfläche gleich groß, so ist der Schatten auf der Wand weiter und breiter als auf der Erdoberfläche, und zwar weil der Schattenkegel gegen die Wand stärker als gegen die Erdoberfläche geneigt ist, daher ist die den Schatten schneidende Fläche größer. — Beobachtet man bei Lampenlicht, und stellt die Lampe auf den Boden und läßt den Schatten auf eine senkrechte Wand fallen, so findet man ihn breiter.

Das Ganze wird dann noch einmal zusammengefaßt und betont, daß man einen sich ausdehnenden Schatten hat, da die Sonne weit größer als irgendein irdischer Körper ist.

Diese Entwicklungen werden nun noch einmal speziell an der Sonne etwa in folgender Weise numerisch durchgeführt[1]).

Ptolemaios hat im 5. Buch des Almagest bewiesen, daß der Abstand der Sonne[2]) vom Erdmittelpunkt gleich 1210 Erdradien ist, und daß der Sonnenradius gleich $5^1/_2$ Erdradien, der Sonnendurchmesser also 11 Erdradien ist. Ist dies so, so liegt die Spitze des lichtlosen Kegels in der Nähe des dichten Körpers; was hinter ihr liegt, enthält Licht, dem etwas Schatten beigemengt ist.

Die Breite des Stabes sei (Fig. 5) ab, der zu ab parallele Sonnendurchmesser sei dg, der Schnittpunkt von db und ga sei e. Der Sonnenmittelpunkt sei r. Wir ziehen re, es schneide ab im Punkt h. Dann ist

$$eh : ab = er : gd.$$

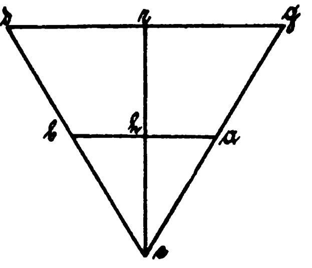


Fig. 5.

Der Punkt e liegt aber dem Sonnenmittelpunkt näher als der Erdmittelpunkt, da die Beobachtung oberhalb der Erdoberfläche geschieht, daher ist $er < 1210$ Erdradien, also ist $er : gd < 1210 : 11$, d. h. $< 110 : 1$ und damit ist

$$eh : ab < 110 : 1.$$

---

[1]) Im Kommentar heißt es besonders „Ein anderer Beweis".

[2]) Die Entfernung der Sonne von der Erde findet sich Ptolemäus Syntaxis V, 15, die relative Größe ibid. V, 16 ed. Heiberg I, S. 425 u. 426.

Ist die Breite ab des dünnen Stabes etwa eine *Schaʿîra*, so ist die Länge he kleiner als 110 *Schaʿîra*; dies entspricht aber noch nicht einer Elle[1]), so daß also die Linie eh kleiner als eine Elle ist. Bei Abständen größer als 2 Ellen liegt der Schattenort außerhalb des Punktes e u. s. w.

Nach diesen Ausführungen muß auch der Schatten der Erde, der das Licht der Sonne abblendet, ein sich erweiternder Schatten sein, der um so breiter ist, je weiter er von der Sonne absteht.

Der Schatten, den der Kegel begrenzt, welcher die Sonne und die Erde berührt, ist der lichtlose sich zuspitzende Schatten; er befindet sich in der Mitte des sich erweiternden Schattens, dem Licht beigemischt ist; die Teile des letzteren, die dem lichtlosen näher liegen, sind kräftiger als die entfernteren; das soll nun (Fig. 6) näher erläutert werden.

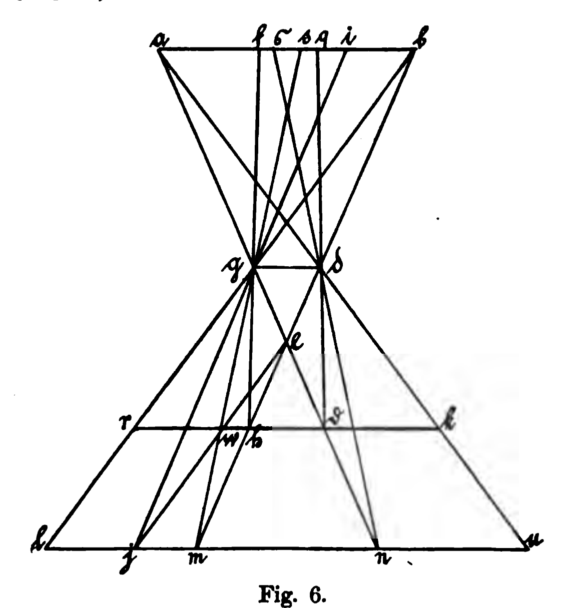


Fig. 6.

Der leuchtende Körper sei ab, der schattengebende gd. ab sei größer als gd. Durch ab und gd legen wir eine Ebene, die

[1]) Nach dem Kommentar ist 1 Elle = 144 *Schaʿîra* oder Gerstenkörner; vgl. *al Muqaddasî* ed. de Goeje I, S. 65, vgl. auch Sauvaire. J. asiat. (8), Bd. 8, S. 490. 1886.

die beiden Körper in ab und gd schneidet. Wir ziehen ag und bd, sie mögen sich in e schneiden. Wir verlängern sie und ziehen durch sie zwei zu gd parallele Linien, rhϑk und lmnn. Die Lage der einzelnen Punkte ergibt sich aus der Figur.

Wir verbinden hg und mg und verlängern sie, bis sie ab in f und s schneiden, und ebenso ϑd und nd, bis sie ab in q und σ schneiden. Bewiesen ist, daß hϑ Licht empfängt von af und bq und beschattet wird gegen bf und aq. Ebenso wird mn belichtet von as und bσ und beschattet gegen bs und σa. Die Linien as und bσ sind größer als af und bq und sb und σa kleiner als fb und aq. Daher strahlt auf mn mehr Licht als auf hϑ, und der Schatten mn ist zarter als der Schatten hϑ.

4. Nun wird betont, daß man nicht den ganzen Schatten hr wahrnimmt, vor allem nicht im Sonnenlicht, da an den an r anstoßenden Teilen viel Licht sich findet und nur wenig Schatten sich findet; man sieht daher nur den Schatten auf dem an h anstoßenden Teil u. s. w.

Weiter wird die Lichtverteilung auf verschieden weit von gd befindlichen und dazu parallelen Ebenen in folgender Weise entwickelt:

Ich sage, daß der Schatten des Teiles x von ml für den x : mn = wh : hϑ[1]) zarter ist als der Schatten von wh.

Beweis:

Wir ziehen ew und verlängern es, bis es ml in j trifft, dann ist jm[2]) : mn = wh : hϑ. Wir ziehen wg und gj. Sie schneiden ab in s und i; i ist von a weiter entfernt als s, daher ist ai > as und ib < sb, mj empfängt Licht von ai und ist gegen ib beschattet, dagegen empfängt wh Licht von as und ist gegen sb beschattet. Daraus folgt, daß das Licht aut mj stärker ist als das auf wh, und daß der Schatten auf mj schwächer ist als auf wh. Ganz dieselbe Betrachtung kann man auf der anderen Seite der Figur anstellen.

So oft man sich von dem verdunkelnden Körper entfernt, ist dieser Schatten zarter, falls nämlich die Fläche, auf der man

---

[1]) w bedeutet irgendeinen Punkt auf kr und nicht nur den speziellen in der Figur, den Schnittpunkt von mg mit rk. *Ibn al Haiṭam* denkt sich eine besondere Figur gezeichnet, darauf bezieht sich das Spätere. „Wir stellen die ursprüngliche Figur wieder her.“

[2]) jm entspricht x.

den Schatten beobachtet, entfernter vom schattengebenden Körper ist, als die Spitze des Kernschattens.

5. Wir stellen die ursprüngliche Figur (Fig. 7) wieder her. Auf der Linie ge nehmen wir einen Punkt r, wie wir das früher festgesetzt, durch den Punkt r ziehen wir zu gd eine Parallele hrϑk. Ferner sei an der kleinere Teil, von dem Licht ausgeht. Wir ziehen ng und verlängern es bis m. Nach mr gelangt nur Licht von an, das äußerst klein ist, und es ist beschattet gegen bn. Es sei ab die Sonne, und die Linie an möge unmerklich klein im Verhältnis zu nb sein, dann wird mr beschattet gegen den ganzen Sonnenkörper, außer gegen einen im Verhältnis zu ihm unmerklich kleinen Teil desselben. Auf der Linie mr sieht man kein Licht [1]), sondern nur einen Schatten, wenn sie nämlich einem dichten Körper begegnet; dasselbe gilt für die Teile von mh, die an mr anstoßen, bis man zu den Teilen kommt, auf welche eine Lichtmenge strahlt, die merklich ist im Verhältnis zu der übrigen Lichtmenge. Hierbei ist es möglich, daß man auf diesen Teilen keinen Schatten sieht. Aus dieser Erläuterung folgt, daß den sich zuspitzenden lichtlosen Schatten unter den wechselnden Umständen ein kräftiger, dem Sinn wahrnehmbarer Schatten umgibt.

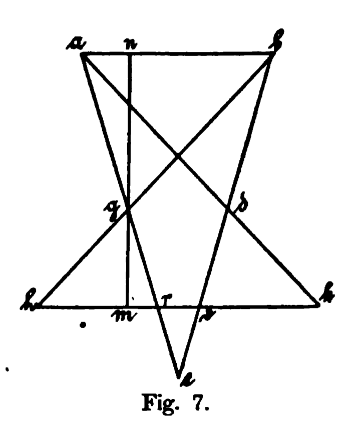


Fig. 7.

6.* Kehren wir zur Behandlung des Schattens der Erde zurück, so ergibt sich als notwendige Konsequenz der obigen Ausführungen, daß der Erdschatten ein zu einer Spitze zustrebender Schatten ist, den ein kräftiger Schatten begrenzt, so daß er für den Sinn wahrnehmbar ist, wenn er auf einen dichten Körper fällt. Daher findet die Mondverfinsterung nicht nur durch den sich zuspitzenden lichtlosen Schatten, sondern durch ihn und den ihm benachbarten sich erweiternden Schatten mit beigemischtem Licht statt. Aus der Beschaffenheit dieses Schattens folgt, daß ein Teil des Schattens, welchen der Mondkörper schneidet, ein zarter Schatten ist, auf

---

[1]) D. h. Licht, das sich stark dem Sinne aufdrängt.

dem man beigemischtes Licht sieht. Durch die Beobachtung wird das, was wir gesagt, bestätigt. Beobachtet man den Mond sorgfältig zur Zeit der Finsternis (*Kusûf*) und der Verdunkelung (*Inkasâf*) eines Teiles, so ist ein Teil von ihm sehr schwarz; die Ränder dieser schwarzen Partie, welche die übrigen Teile des Mondes berühren, sind zarter und weniger schwarz; weiter findet man, daß diese Schwärze stufenweise schwächer wird. Ist ferner der vom Mond übrig bleibende Teil klein, so findet man, daß er von gebrochener (*munkasif*) Farbe und nicht sehr hell ist.

Aus diesen bei der Mondfinsternis gefundenen Tatsachen geht klar und sicher hervor, daß der Erdschatten sich in die Weite erstreckt, und daß der sich zuspitzende Schatten lichtlos ist, und ferner daß, was von diesem mit Licht gemischten Schatten dem lichtlosen zugespitzten Kegel nahe ist, kräftiger ist als das entferntere. Ferner ergibt sich, daß von den verfinsterten Teilen diejenigen mit tiefer Schwärze im Innern des zugespitzten Kegels liegen, und daß die Stellen von zarter Schwärze auf dem sich erweiternden Kegel liegen, welcher den zugespitzten umgibt.

Wir haben die Beschaffenheit sämtlicher Schatten der dichten Körper dargelegt, und das erstrebten wir in dieser Abhandlung.

Diesen Ausführungen fügt der Kommentator folgende interessante Bemerkung bei: „Ich selbst habe eine vollständige Mondfinsternis[1]) beobachtet; die Zeit, während deren sie ver-

[1]) Herr Alfred Gaggell, geprüfter Lehramtskandidat und Volontärassistent an der von Herrn Prof. Dr. E. Hartwig geleiteten Remeis-Sternwarte in Bamberg, war so sehr gütig, die astronomischen Betrachtungen und Rechnungen über die in Frage kommenden Finsternisse durchzuführen und mir mitzuteilen. Betreffen, wie wohl sicher anzunehmen, die Bemerkungen im arabischen Text eine von *al Fârisî* selbst beobachtete Mondfinsternis, so kommen nur zwei Finsternisse in Betracht, nämlich 1302 I 14 und 1309 VIII 21. Die Rechnungen sind für den Meridian 42° östlich von Greenw. durchgeführt; wären die Beobachtungen weiter östlich etwa in *Baġdâd*, *Täbrîz*, *Schîrâz* u. s. w. angestellt, so würden die Zeiten etwas früher anzusetzen (etwa $^1/_4$ bis $^3/_4$ Stunden) sein, ohne daß aber das Wesentliche der Resultate berührt wird.

Man kann folgende genauere Angaben machen:

[Alle Zeitangaben sind mittlere bürgerliche Ortszeit des Meridianes 42° östlich von Greenw.]

1302 I 14.

Die Finsternis überhaupt begann: I 14., 23^h 17^m;

Die Totalität „ : I 14., 23^h 47^m;

weilte, war länger als eine gleichförmige Stunde, und sie fand in der Nähe des Knotens statt, so daß die Mitte der Nacht der Erde die Mitte der Nacht war (d. h. die Mondfinsternis fand um Mitternacht statt). Falls die Mitte der Verfinsternis kupferfarbig[1]) ist, so wendet sie sich nicht nach dem Schwarz. Vorher und, nachdem sie kupferfarbig war, erschien sie an den Rändern abschattiert. Daraus folgt, daß dies nicht ein vollkommener Schatten ist, sondern ein dem Licht beigemengter ist."

Die anschließenden Betrachtungen über den Grund der Kupferfarbe sollen später mitgeteilt werden.

Mitte der Totalität: I 15., 0^h 12^m;
Die Totalität schloß: I 15., 0^h 37^m;
Die Finsternis überhaupt „ : I 15., 1^h 8^m;

Inmitten der Totalität stand der Mond dem Orte $\lambda = 42°$ östlich von Greenw. und $\varphi = +20°$ im Zenith. Die Finsternis war also im ganzen Territorium sichtbar (d. h. zwischen Ägypten und Persien).

1309 VIII 21.

Die Finsternis überhaupt begann: VIII 21., 23^h 46^m;
Die Totalität „ : VIII 22., 0^h 16^m;
Mitte der Totalität: VIII 22., 0^h 41^m;
Die Totalität schloß: VIII 22., 1^h 6^m;
Die Finsternis überhaupt „ : VIII 22., 1^h 36^m.

Inmitten der Totalität stand der Mond dem Orte $\lambda = 32°$ östlich von Greenw. und $\varphi = -10°$ im Zenith. Auch diese Finsternis war also zweifellos im ganzen Territorium gut sichtbar.

Um die obigen Zeitangaben von mittlerer in wahre Ortszeit des 42°. Längengrades östlich von Greenw. zu verwandeln (und nach dieser beobachtete der Berichterstatter zweifellos), hat man von allen Angaben der ersten Finsternis 9^m, von allen der zweiten 3^m in Abzug zu bringen.

Die scheinbar etwas sonderbare Bemerkung über den Knoten rührt vielleicht daher, daß der Berichterstatter vermutlich nur seiner Verwunderung darüber Ausdruck geben wollte, daß er, obwohl er durch Breitenmessungen des Mondes während der Finsternis dessen Knotendurchgang während der Mitte der Verfinsterung konstatiert hatte, den Mond während der Verfinsterungsmitte doch nicht völlig schwarz, d. h. nahe unsichtbar fand.

[1]) Die rote Färbung des verfinsterten Mondes, der z. B. wie glühende Kohlen aussieht, war schon den Alten bekannt (vgl. hierzu F. Boll, Finsternisse a. a. O.).

2. Aus *al Kindîs*[1]) Optik.

Eine ziemlich eingehende Behandlung der Schatten[2]) findet sich in der noch nicht veröffentlichten Optik (liber de aspectibus) von *al Kindî*. Herr Dr. Björnbo in Kopenhagen war so gütig, mir seine Abschriften und Kollationen der lateinischen Übersetzung dieses Werkes zur Verfügung zu stellen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danke.

In der Einleitung spricht *al Kindî* zunächst die Absicht aus, die „artes doctrinales"[3]) zu vervollständigen, das, was die Alten uns mitgeteilt, darzulegen und das, was sie begonnen, zu vermehren. Dann gibt er an, daß aus der Beobachtung der sich ausdehnenden Grenzen der Schatten der Körper und der in die Fenster eintretenden Lichter mit Sicherheit folgt, daß das Fortschreiten der von leuchtenden Körpern ausgehenden Strahlen längs gerader Linien stattfinden; denn wenn die Strahlen nicht auf geraden Linien fortschritten, so würden diese Erscheinungen nicht den beobachteten entsprechen. Wir sehen, daß leuchtende Gegenstände die Ursache des Beleuchtens der Körper und des Entwerfens der Schatten jener Körper sind. Befindet sich die Sonne gegenüber einem Körper, so beleuchtet sie ihn, und der Schatten tritt auf der Oberfläche von anderen der Sonne gegenüberliegenden Körpern auf. Ähnliches bewirken die Kerzen (Lampen, candela) auf ihnen gegenüberliegenden Körpern; wir sehen von ihnen Schatten ausgehen.

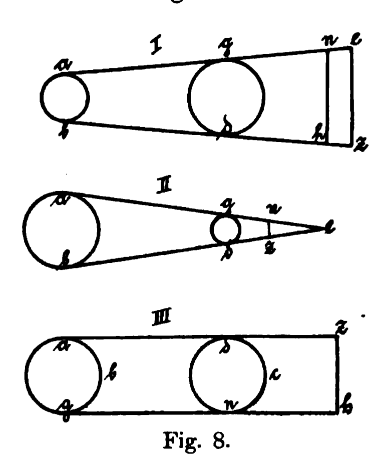


Fig. 8.

---

[1]) Zu *al Kindî* vgl. Suter S. 23, Nr. 45. Björnbo, Bibl. Math. 1903. Bd. 3, S. 330 f. Hoffentlich beschenkt uns Herr Björnbo bald mit einer Ausgabe von *al Kindis* Optik. Vgl. auch E. W., Beiträge V, S. 401.

[2]) Die Ausführungen *al Kindis* entsprechen fast wörtlich denen, die sich am Anfang in der Rezension der Optik des Euklid durch Theon finden (ed. Heiberg S. 144 ff.); daraus würde folgen, daß diese Schrift den Arabern bekannt war.

[3]) Vgl. E. W., Beiträge XI.

Diese Schatten sind entweder ebenso groß wie die leuchtenden Körper oder größer oder kleiner (Fig. 8).

Wir sehen, daß Körper Schatten liefern, die ebenso groß sind wie sie selbst und die beleuchtenden Körper (Fig. 8 I). Die Grenzen dieser Schatten bestehen in parallelen Linien, auch wenn sie noch so weit sich erstrecken u. s. w. Beispiel: Der leuchtende Körper sei vom Kreis abg umschlossen und der Körper, auf den das Licht fällt, vom Kreis ned, und der Durchmesser ag sei gleich dem Durchmesser dn. Wir beobachten den Schatten zwischen den beiden parallelen Linien adz und gnh [1]). Wir finden nämlich, daß die Lote zwischen den beiden Linien dz und nh gleich den beiden Linien dn und ag sind. Der Schatten liegt also zwischen den Bogen ned und den Linien dz und nh. Und das ist, was wir beweisen wollten.

Schatten, die kleiner sind als die Körper, sehen wir, wenn die beleuchtenden Kerzen größer als die schattengebenden Körper sind. Die Schattengrenzen sehen wir sich nähern, bis sie zusammenlaufen, die Schatten bilden eine Kegelgestalt (figura pinealis). Die Grenzlinien sind nicht parallel.

Der leuchtende Körper sei (Fig. 8 II) ab, der schattengebende dg, zn ist eine zu dg parallele Linie, e ist die Spitze des Kegels. Der Schluß lautet: Die Figur des Schattens ist also kegelförmig, wie die Figur gde.

Wir sehen auch Schatten, die größer sind als die Körper, wenn die beleuchtenden Kerzen kleiner sind als jene. Die Grenzlinien der Schatten entfernen und trennen sich um so mehr, je weiter sie verlängert werden.

Dies wird an der Figur 8 III erläutert, wo wieder ab und gd die frühere Bedeutung haben und gezeigt wird, daß ez $>$ hn ist. Geschlossen wird: Der Schatten ist von dem Bogen gd und den beiden Linien eg und zd eingeschlossen. Das würde nie geschehen, wenn nicht die Strahlen der Kerzen längs gerader Linien fortschritten.

Hieran anschließend führt *al Kindî* aus, daß, wenn ein säulenförmiger Körper von mehreren Lichtern auf verschiedenen Seiten umgeben ist, Schatten entsprechend der Zahl der be-

[1]) Die verschiedenen Handschriften haben bald n bald u, letzterer Buchstabe kommt aber selten bei den arabischen Figuren vor.

leuchtenden Lichter entstehen. In der Figur sind um die Säule 4 solcher Lichter angeordnet. Über die Beleuchtung des von einem Licht entworfenen Schatten durch die anderen ist aber keine Rede.

Dann wird der Satz bewiesen, daß, wenn Körper durch Lichter beleuchtet werden, die höher stehen als die Enden der ersteren, dann das Verhältnis der Schattenlänge zur Höhe der Körper gleich ist dem Verhältnis des Abstandes des Schattenendes vom Fuß des Leuchters zu der Höhe des Lichtes über der Grundfläche (vgl. Euklid, Optik, 18. Ausgabe von Heiberg S. 26).

Endlich wird noch der Strahlengang von einem leuchtenden Körper abg durch eine Öffnung zn einer Tafel ht untersucht und so, wie es die Figur 9 zeigt, entwickelt.

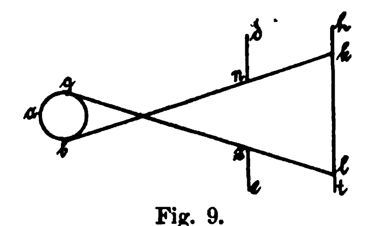


Fig. 9.

Die anschließenden Betrachtungen über die Lehre vom Sehen können hier nicht behandelt werden; *al Kindî* kommt zu dem Schluß, daß von dem Betrachtenden zu den betrachteten Dingen eine „Virtus" fortschreitet, welche letztere aufnimmt.

Später werden die Gestalten der Schatten noch benutzt, um zu zeigen, daß nicht etwa von verschiedenen Stellen eines leuchtenden Körpers nur parallele Strahlen ausgehen.

Wie aus dem Obigen hervorgeht, hat *al Kindî* nur den lichtlosen Schatten behandelt, und er dürfte zu den früheren Gelehrten gehören, welche nach *Ibn al Haiṯam* nicht den mit Licht gemischten Schatten untersucht haben.

Mit dem Werk von *al Kindî* „Verbesserung von Euklids Optik *Iṣlâḥ al Manâẓir*" hat das Vorliegende nichts zu tun. Wohl einer der letzten Abschnitte desselben ist mehrfach dem entsprechenden Werk von *Naṣîr al Dîn al Ṭûsî* angehängt und behandelt einen in der Optik des *al Kindî* nicht behandelten Gegenstand. Mir haben zwei Berliner Handschriften (Katalog von Ahlwardt Nr. 6017) vorgelegen sowie eine Pariser Handschrift. Der Text der Handschrift Mq 559 reicht nicht, wie der Katalog angibt, von 117a—119a, sondern nur von fol. 117a—117b. Daran schließt sich die Abhandlung von *al Ṭûsî* über die Reflexion und Umbiegung der Strahlen, die ich in Eders Jahrbuch 1907 mitgeteilt habe.

Der Text in der Pariser Handschrift 2467, der nach dem Katalog von Slane von fol. 56v—58r incl. reichen soll, umfaßt nur 56v, die anderen Seiten 57r und 57v enthalten den Schluß von *al Ma'chûḏât* (Wahlsätze Lemmata) von Archimedes. Der Anfang fehlt. Herrn Blochet, der mir den Text photographieren ließ, sei bestens gedankt.

Von den drei Handschriften hat allein ein Text (Berlin Mq 559) die zugehörigen Figuren.

Wie aus dem Text selbst hervorgeht, und daraus, daß in den Originalfiguren (s. Fig. 10 u. 11) Buchstaben stehen und Linien angegeben sind, auf die in der Ausführung nicht Rücksicht genommen ist, folgt, daß wir es mit einem Auszug zu tun haben.

Die Ausführungen von *al Kindî* schließen sich an die 50. Proposition in der Heibergschen Ausgabe der Euklidischen Optik, die in der Redaktion von *al Ṭûsî* der 57. entspricht. Die Nummerierung von *al Ṭûsî* ergibt sich aus der Berliner Handschrift.

Die Stelle lautet etwa:

Es sagt *Abû Jusûf Ja'qûb Ben Isḥâq al Kindî* in seiner Verbesserung der Optik in der 65.[1]) (?) Proposition. Es bewegen sich (Fig. 10) zwei Größen ab und gd auf zwei parallelen Linien bϑ und dj, die das von dem Auge ausgehende Lot senkrecht schneiden; dann sieht man die dem Auge nähere Größe, nämlich ab, sich manchmal schneller als die entferntere bewegen, falls sie sich zu dem Lote hin bewegen, manchmal bewegt sie sich ebenso schnell wie jene, falls die vorderen Teile zum Lot gelangt sind, und zuletzt schneller[2]), wenn sie an dem Lot vorübergeht. Dann verweilt er (*al Kindî*) lange in der Sicherheit seiner Behauptung, obgleich sie nach der Figur klar ersichtlich ist und sich aus der Proposition 57 ohne weiteres ergibt.

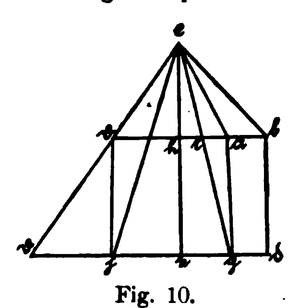


Fig. 10.

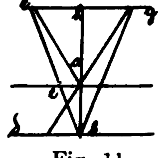


Fig. 11.

Er (*al Kindî*) sagt ferner in [Proposition] 61: Zeichen, die auf einer geraden Linie liegen wie ab (Fig. 11), sieht man, falls das Auge g sich in der Richtung auf die Linie ab zu bewegt, in verschiedener Anordnung; man sieht nämlich das dem Auge nähere, d. h. a, manchmal vor dem entfernteren vorangehen und manchmal nachfolgen.

[1]) Die Zahl der Propositionen muß bei *al Kindî* eine andere als bei dem griechischen Euklid, der 58 hat, und bei *al Ṭûsî*, der 64 hat, gewesen sein. Zu der Optik des *Naṣir al Dîn* vgl. E. W., Beiträge V, S. 440.

[2]) In allen drei Texten steht statt „schneller" „langsamer"; möglich, daß schon im Original ein Lapsus calami vorhanden war.

Über einige elektrochemische Apparate und Zersetzungen aus dem Gebiete der organischen Chemie.

Von Adolf Herzog.

Aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.

Einleitung.

Die sukzessive Reduktion der aromatischen Nitrokörper wurde von Bamberger[1]) völlig aufgeklärt. Es gelang ihm, bei der Reduktion von Nitrobenzol als Zwischenphasen Nitrosobenzol, Phenylhydroxylamin, Azooxybenzol, Azobenzol etc. zu fassen. Während nun Bamberger auf chemischem Wege diese Reduktionen ausführte, haben Gattermann, Elbs, Haber, Häussermann u. a. die Reduktion von Nitrokörpern in saurer wie in alkalischer Lösung auf elektrochemischem Wege studiert. In schwach saurer alkoholischer Lösung läßt sich Nitrobenzol bis zum Anilin reduzieren.

$$C_6H_5 \cdot NO_2 + 6H = C_6H_5 \cdot NH_2 + 2H_2O.$$

In stark saurer Lösung geht die Reduktion nur bis zum Phenylhydroxylamin, das sich dann unter dem Einfluß der konzentrierten Säure zu p-Aminophenol umlagert und so nicht mehr weiter reduziert werden kann.

$$C_6H_5 \cdot NO_2 + 4H = H_2O + C_6H_5 \cdot NHOH \rightarrow C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NH_2(1) \\ \diagdown OH\ (4) \end{matrix}.$$

In alkalischer Lösung geht die Reduktion bis zum Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin, die sich dann unter dem Einfluß der Natronlauge zu Azooxybenzol chemisch umsetzen.

$$C_6H_5 \cdot NO + C_6H_5 \cdot NHOH = C_6H_5 \cdot \underset{\diagdown O \diagup}{N - N} \cdot C_6H_5 + H_2O.$$

---

[1]) Berichte 30, 2278.

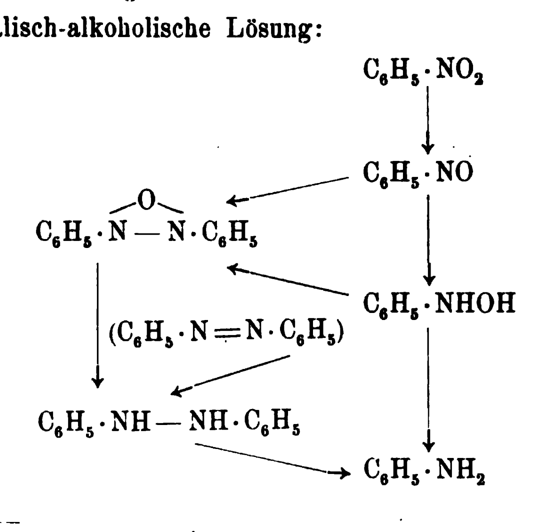
Das neu gebildete Azooxybenzol wird nun weiter reduziert zu Hydrazobenzol, welches sich mit noch vorhandenem Nitrobenzol rasch zu Azobenzol und Azooxybenzol umsetzt. Außerdem wird Hydrazobenzol auch durch den Luftsauerstoff zu Azobenzol oxydiert.

$$3C_6H_5 \cdot NH - NH \cdot C_6H_5 + 2C_6H_5 \cdot NO_2 =$$
$$3C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_5 + C_6H_5 \cdot N \underset{\diagdown O \diagup}{-} N \cdot C_6H_5 + 3H_2O$$

$$C_6H_5 \cdot NH - NH \cdot C_6H_5 + O = C_6H_5 \cdot N = NC_6H_5 + H_2O.$$

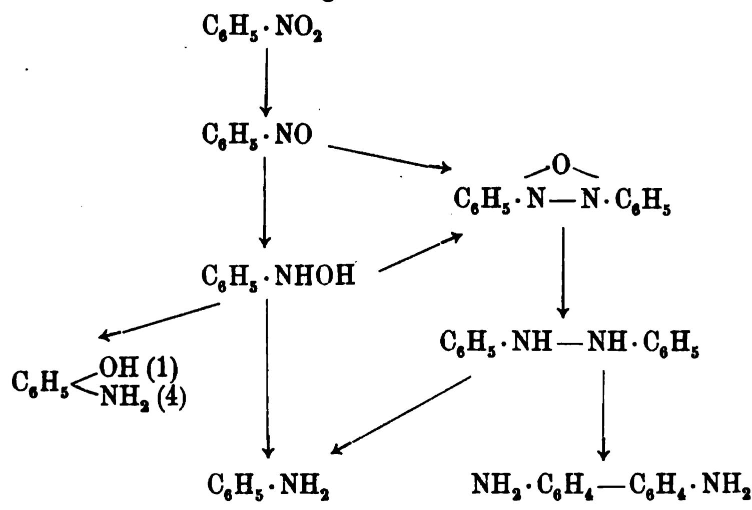
F. Haber hat nun die verschiedenen Zwischenphasen durch spezifische Reaktionen[1]) festgestellt und nachgewiesen, daß — wie auch zu erwarten — alle diese Zwischenstufen auch bei der elektrochemischen Reduktion des Nitrobenzols sich bilden. Je nach den Versuchsbedingungen, Reduktion in saurer oder alkoholischer Lösung, lassen sich die einen oder anderen Produkte festhalten. Für den Reduktionsverlauf in diesen beiden Fällen hat er die beiden folgenden Schemata aufgestellt[2]). Und zwar bedeuten die senkrechten Pfeile die elektrochemischen Prozesse, die schrägen die rein chemischen Umsetzungen.

Alkalisch-alkoholische Lösung:



[1]) Ibid., 509.
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie 4, 508; 4, 509.

Alkoholisch-saure Lösung:



I.

Apparatur und Versuchsanordnung.

Es wurde mir nun die Aufgabe gestellt, eine Anzahl von Körpern, die Henrich und seine Schüler[1]) bei ihren Arbeiten über Nitro- und Nitrosophenole erhalten hatten, der Elektroreduktion nach der einen oder anderen Methode zu unterziehen.

Da wir besonders durch die hervorragenden Arbeiten Tafels in der Lage sind, den Verlauf und das Ende der Elektroreduktion messend zu verfolgen sowie die Stromausbeute zu bestimmen, so suchte ich diese Arbeitsmethoden auch auf die Reduktion der erwähnten Nitrokörper zu übertragen.

Tafel[2]) schreibt über seine Arbeitsmethode: „Für diese Untersuchung (Reduktion von Kaffeïn u. a.) habe ich mir ein Verfahren konstruiert, welches Eintreten oder Nichteintreten einer Reduktion und dann den zeitlichen Verlauf derselben bequem und unter den gleichen Versuchsbedingungen zu beobachten gestattet, unter welchen die elektrochemische Reduktion als präparative chemische Methode zweckmäßige Anwendung findet."

Tafel schaltet in demselben Stromkreis die Reduktions-

---

[1]) Monatshefte f. Chemie 18, 150, 159.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 34, 187 ff.

zelle und ein Knallgasvoltameter hintereinander und mißt den aus den Kathodenzellen entweichenden Wasserstoff zu gleicher Zeit. Durch den Vergleich der beiden Volumina gewinnt er dann Einblick in den Verlauf der Reduktion und kann die momentane Stromausbeute berechnen.

Man stellt gewöhnlich die Stromausbeute als Kurve graphisch dar, indem man in einem rechtwinkligen Koordinatensystem als Abszissen die Ablesungszeiten, als Ordinaten den zur Reduktion verbrauchten Teil des Wasserstoffs in Prozenten aufträgt.

Ist v das Volumen des Wasserstoffs im Vergleichsvoltameter, z das Volumen des entweichenden Wasserstoffs aus der Versuchszelle, so ist der verbrauchte Wasserstoff in Prozenten

$$= \frac{(v - z)\,100}{v}.$$

Da mir nun der Tafelsche Apparat wegen seiner Kostspieligkeit nicht zur Verfügung stand, so konstruierte ich mir eine andere Vorrichtung, die die Messung des in einer bestimmten Zeit aus Reduktionszelle und Vergleichsvoltameter entweichenden Wasserstoffs mit einer für unsere Zwecke hinreichenden Genauigkeit gestattete.

In der Hauptsache besteht der Apparat aus der Reduktionszelle I, dem Voltameter II und dem adaptierten Azotometer III.

Die Reduktionszelle I ist zusammengestellt, wie folgt: Die Tonzelle A ist durch den Gummistopfen B, der drei Bohrungen besitzt, gasdicht verschlossen.

Durch die mittlere geht die Kathode C aus chemisch reinstem Blei oder Platin, durch die zweite das T-Rohr D, das durch den Hahn E geschlossen werden kann. Eine dritte Bohrung führt ein Thermometer in das Innere der Zelle.

Außen befindet sich die zylindrische Bleianode F, die durch die Glaswinkel GG von der Tonzelle in bestimmter Entfernung gehalten wird.

Die Voltameterzelle II ist genau so konstruiert wie die Zersetzungszelle, mit Ausnahme der Thermometerbohrung und der Elektrolysierflüssigkeit, welche hier durch verdünnte Schwefelsäure 1:3 gebildet wird. Auch hier kann das T-Rohr durch den Hahn H geschlossen werden.

Die beiden T-Rohre von I und II stehen durch eine dick-

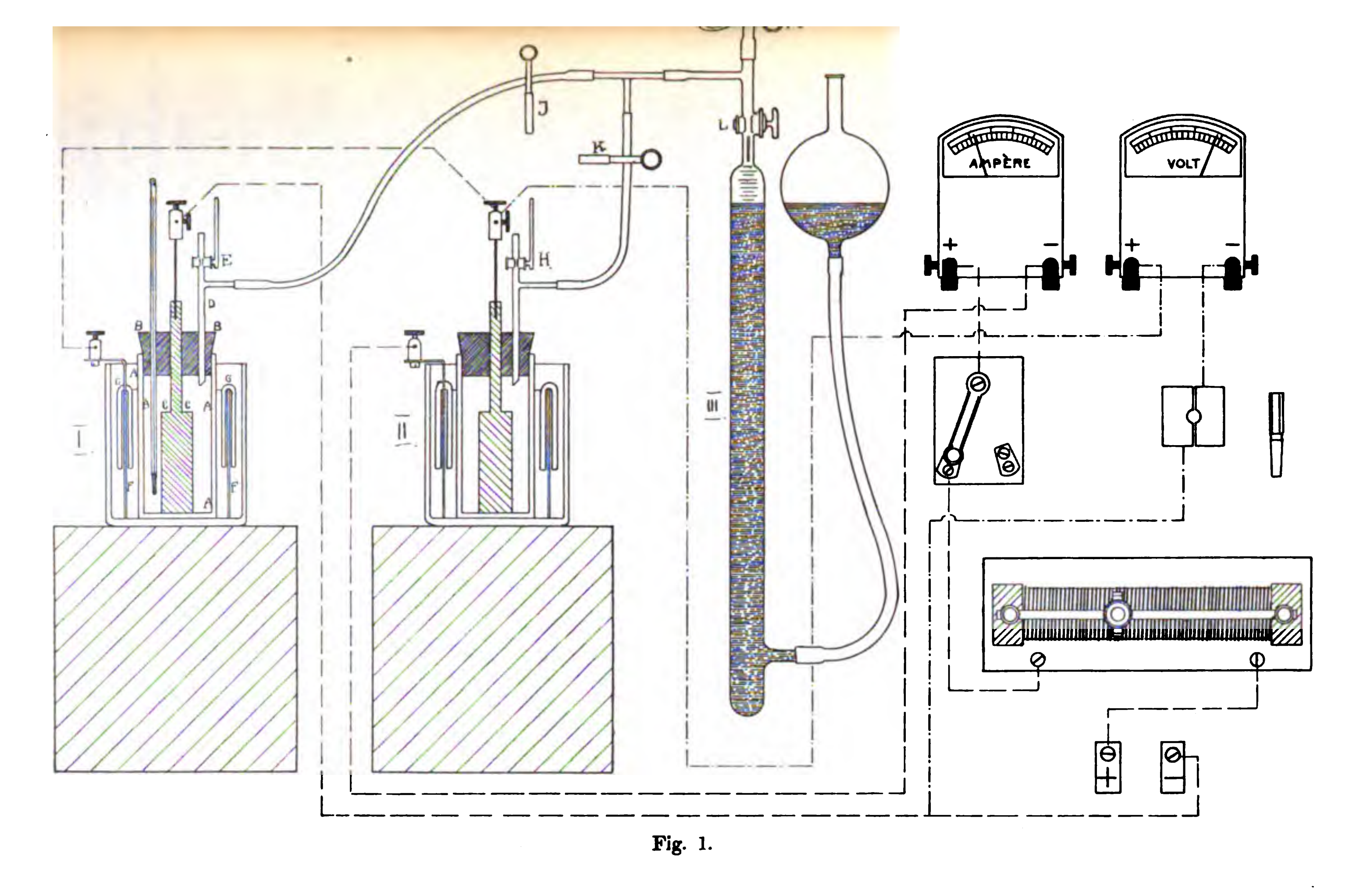
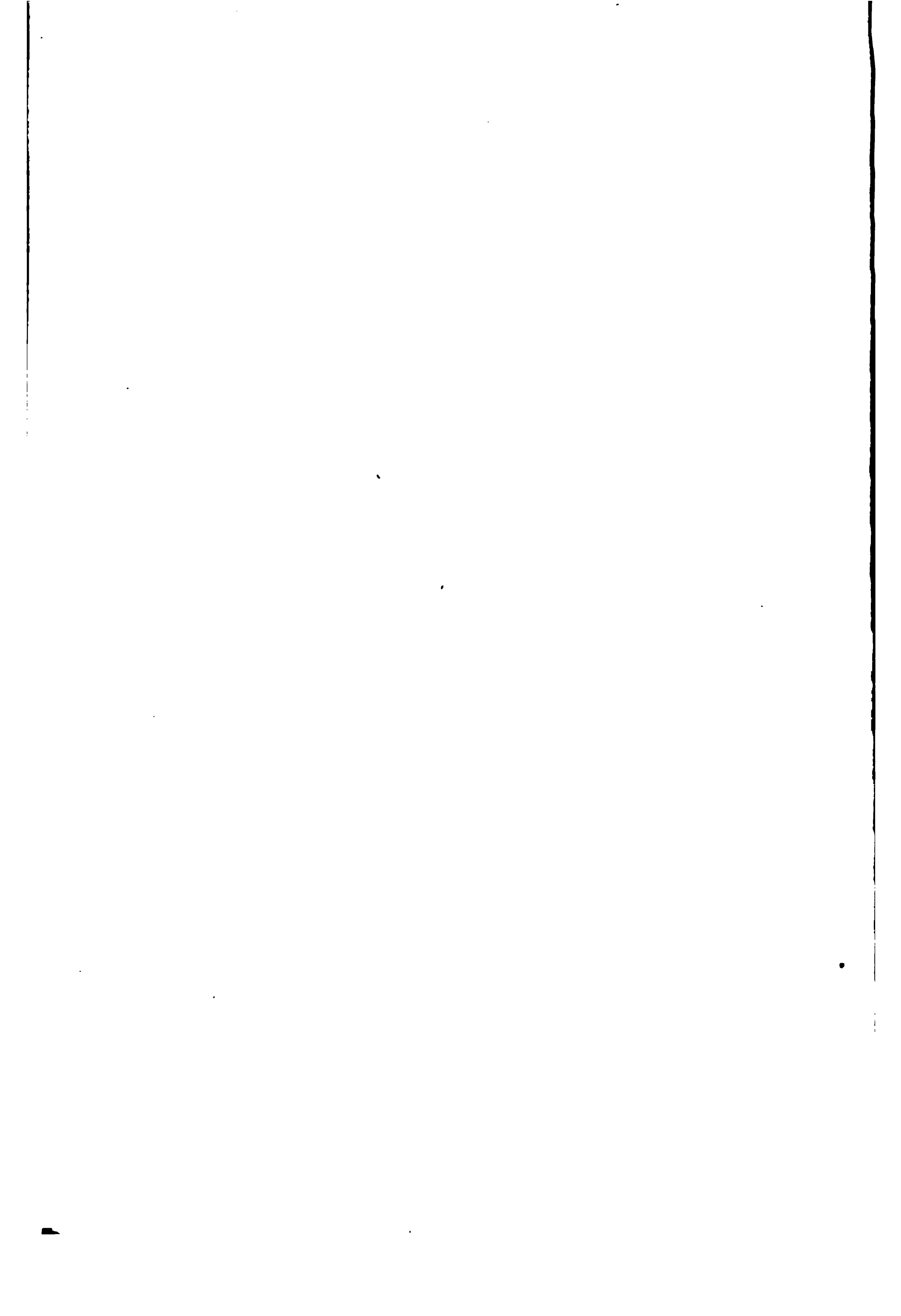


Fig. 1.



wandige Schlauchleitung mit dem abgeänderten Azotometer III in Verbindung. Die Leitung von I kann durch den Quetschhahn J, die von II durch den Hahn K abgesperrt werden.

Das Azotometer III wurde für unsere Zwecke folgendermaßen adaptiert: Das unten befindliche Gaseinleitungsrohr wurde abgesprengt und die Öffnung zugeschmolzen. Über dem Hahn L wurde ein T-Rohr angesetzt, das durch ein Stück Gummischlauch und den Hahn M ebenfalls verschlossen werden konnte. Die Sperrflüssigkeit war Wasser. Der obere Ruhepunkt der Niveaubirne war derartig angebracht, daß beim Einhängen das Wasser genau bis zur Bohrung des Hahnes L stieg.

Sollte nun eine Vergleichsmessung gemacht werden, so wurde der aus den beiden Zellen pro 60 Sek. entweichende Wasserstoff direkt hintereinander aufgefangen und gemessen.

Die Ausführung einer solchen Messung geschah, wie folgt:

Zuerst wurde der bei Zelle I entweichende Wasserstoff gemessen:

Beim Azotometer III wurden L und M geöffnet — das Wasserniveau stand ja durch die Lage der Niveaubirne genau auf 0 —, bei II wurde K geschlossen und H geöffnet. Dann wurde bei I J geöffnet und E geschlossen.

Der entweichende Wasserstoff strömte jetzt durch die Schlauchleitung zum Azotometer III, wo er beim geöffneten Hahn M entweichen konnte. Der in Zelle II zu gleicher Zeit entwickelte Wasserstoff konnte durch den offenen Hahn H entweichen.

Nun wurde bei einem genauen Zeitpunkt M geschlossen und mit der Niveaubirne dem sinkenden Niveau in III gefolgt. Dadurch wurde jeder Unter- und Überdruck vermieden, was ein gelegentlich auf I gesetztes Manometer bestätigte.

Nach dem Verlauf von 60 Sek. wurde L geschlossen und M geöffnet. Nach dem Ablesen wurde der Hahn L wieder geöffnet und die Niveaubirne aufgehängt, wodurch das Wasser wieder bis zum Nullpunkte stieg.

Dieselbe Messung wurde jetzt mit dem Vergleichsvoltameter II durchgeführt:

Bei I wurde E geöffnet und J geschlossen, bei II H geschlossen und K geöffnet, das Azotometer III war schon vorbereitet.

Auch hier wurde nach Verlauf von 60 Sek. L geschlossen und M geöffnet.

Bei einiger Übung sind die beiden Messungen und die Umschaltung in $2^1/_2$ Min. leicht auszuführen.

Wenn auch hier einzuwerfen ist, daß die beiden zum Vergleich gezogenen Wasserstoffmengen nicht zu genau derselben Zeit der Apparatur entnommen sind, so kann doch entgegnet werden, daß der Verlauf der Reduktionen derart gleichmäßig war, daß ein Zeitintervall von 90 Sek. zwischen den Ablesungen eine Störung in der Stromausbeutekurve nicht verursacht hat.

Es war ja auch nicht der Zweck, absolut genaue Messungen vorzunehmen, sondern nur über den Verlauf der Reduktion ein Bild zu bekommen.

Um auch zu verhindern, daß eine bestimmte Stromstärke überschritten wurde durch bessere Leitfähigkeit der Elektrolysierflüssigkeit infolge von Temperatursteigerung oder durch Ausfallen eines Reduktionsproduktes, wurde in den Stromkreis ein automatischer Ausschalter mit eingeschlossen, der auf jede beliebige Stromstärke eingestellt werden konnte.

Auch erwies er sich bei vielen Versuchen als Schutz für das Amperemeter, wenn der Widerstand der Elektrolysierflüssigkeit sehr gering war und der Regulierwiderstand, auch wenn er vollständig eingeschaltet war, nicht ausreichte, so daß ein zu starker Stromstoß in die Leitung geschickt wurde.

In solchen Fällen arbeitete der automatische Ausschalter sehr exakt und ersetzte so die Sicherung vollständig.

Das Prinzip dieses Apparates war, daß ein in den Stromkreis geschalteter Elektromagnet einen durch eine Feder verstellbaren Anker bei einer gewissen Stromstärke anzog.

Hierdurch konnte durch Auslösung einer Sperrvorrichtung und Hebelübersetzung der Stromkreis unterbrochen werden, oder es wurde zur Erhöhung der Empfindlichkeit dieser Elektromagnet aus einem Relais konstruiert, das durch einen zweiten, vom ersten unabhängigen Stromkreis den ersten durch einen Ausschalter unterbrach.

Der Automat bestand in der Hauptsache aus dem Relais I und dem Ausschalter II. Der in den Hauptstromkreis geschaltete Elektromagnet A zog den Anker B an, der um die Achse C beweglich war und durch die Stellfeder E auf verschiedene Stromstärken eingestellt werden konnte.

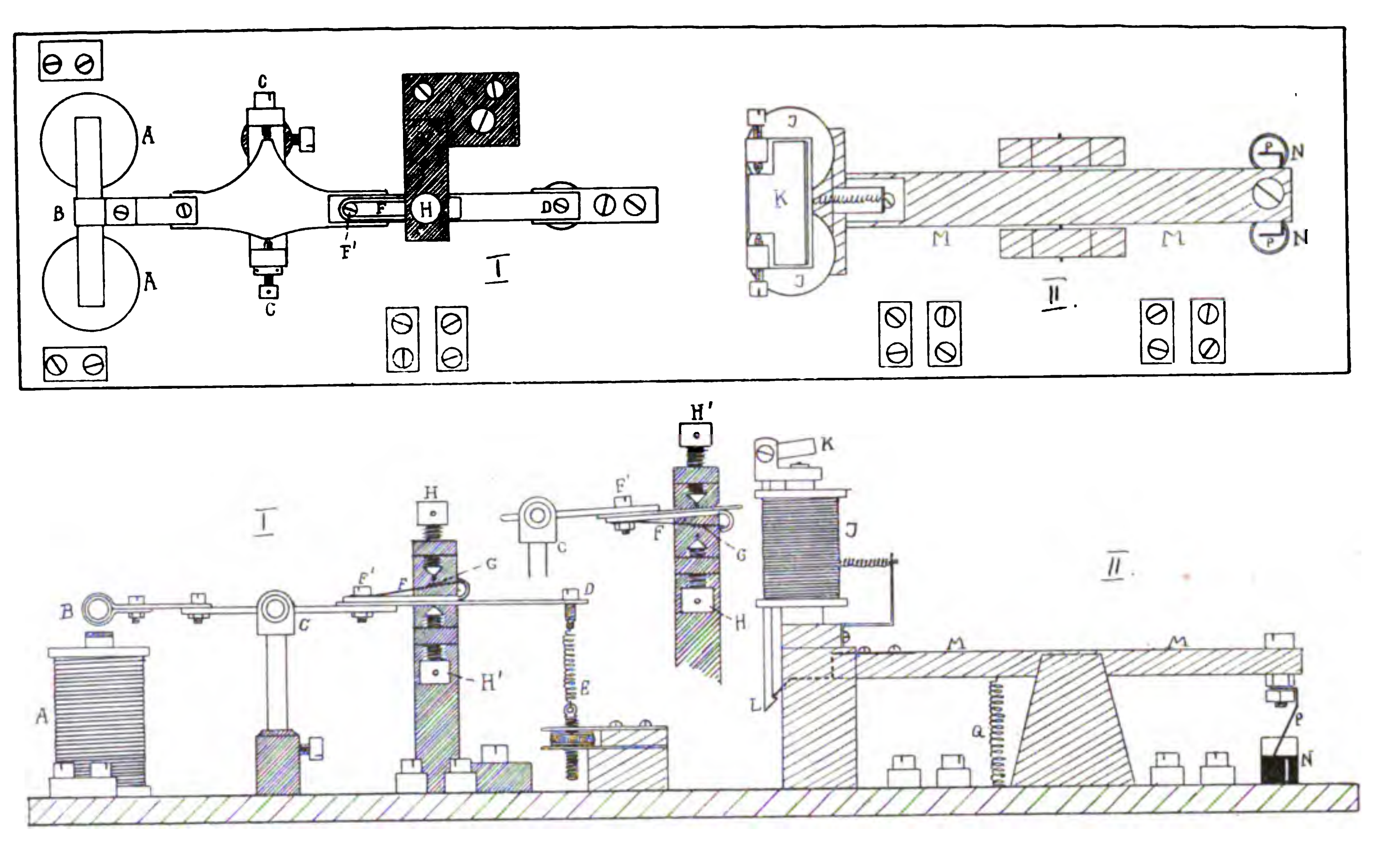


Fig. 2a und 2b.

Floß nun ein zu starker Strom durch den Magneten A, so wurde B angezogen. Dadurch stieß der Platinkontakt G der Feder F an die Platinspitze der Schraube H, wodurch der zweite Stromkreis geschlossen wurde.

Die Entfernung GH konnte durch die unten sitzende Schraube H' reguliert werden, die eine isolierende Ebonitspitze besaß.

Durch den Stromschluß bei GH wurde nun bei II der Elektromagnet J erregt. Dieser zog den Anker K an und löste durch die Arretierung L den Hebel M aus, der durch die Feder Q sehr rasch herabgezogen wurde.

Hierdurch wurde der Kupferbügel P aus den beiden Quecksilbernäpfen NN gerissen, wodurch der Hauptstromkreis unterbrochen wurde.

Durch diese Konstruktion als Relaisausschalter konnte eine Empfindlichkeit bis auf 0,05 Amp. erzielt werden.

Der ganze Apparat wurde auf einem größeren Schaltbrett montiert, wobei er auch durch einen Stöpselausschalter kurz geschlossen werden konnte.

Die ganzen Armaturteile des Apparates stammten von alten Telephonrelais' und Klappensignalen, wie sie bei den k. b. Telegraphenwerkstätten um billiges Geld zu haben sind.

Im vorhergehenden ist beschrieben, wie der Automat bei einer bestimmten Maximalstromstärke ausschaltete.

Mit einer Abänderung kann er auch als Minimalausschalter benutzt werden. Er schaltet dann selbsttätig aus, wenn die Stromstärke bis zu einem gewissen Betrag gesunken ist.

Zu diesem Zwecke wird an dem Ankerhebel eine kleine Änderung vorgenommen: Der Kontaktteil von der Schraube F' ab wird umgedreht, wobei natürlich die Schraube D wieder gedreht werden muß (siehe Zeichnung), dann werden die Schrauben H und H' vertauscht und die Stellfeder E etwas nachgelassen.

Der Unterschied gegen die vorherige Anordnung ist nun, daß der Anker B bei Stromschluß stets angezogen ist. Der jetzt unten befindliche Platinkontakt G steht über der Schraube H.

Sinkt nun aus irgend einem Anlaß die Stromstärke, so wird durch die Feder E der Anker weggezogen, das Platinblättchen G stößt an den Kontaktstift von H, und der zweite Stromkreis ist geschlossen.

Dieser schaltet dann den Hauptstromkreis durch den Elektromagneten J wie vorher aus.

Natürlich muß dann die Stromstärke im ersten Stromkreis sofort wieder auf den bestimmten Betrag einreguliert werden, da sonst der Elektromagnet J ständig unter Strom bleibt.

II.

Reduktion von Nitro- und Nitrosophenolen.

Es standen mir folgende Nitro- und Nitrosokörper zur Verfügung:

I. OH, CH_3, OH, NO — Nitrosoorcin.

II. OH, NO_2, CH_3, OH — α-Nitroorcin.

III. OH, CH_3, OH, NO_2 — β-Nitroorcin.

IV. OH, OH, NO_2 — α-Nitroresorcin.

V. OH / NO_2 / CH_3O / CH_3 — α-Nitroorcinmonomethyläther.

VI. OH / NO / CH_3O / CH_3 — Nitrosoorcinmonomethyläther.

Reduktion von Nitrosoorcin mit Platinelektroden.

Afl. Schwefelsäure 1 : 1.

Kfl. 3·1 g Nitrosoorcin, gelöst in 34 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure und 10 Tropfen Wasser zugegeben, dann auf 42·0 ccm mit reiner konzentrierter Schwefelsäure aufgefüllt.

$D_A = D_K = 4{\cdot}5$ Amp. auf 100 cm² $= 1{\cdot}5$ Amp.

Gasmessung nach Verlauf von Stunden	Menge des zur Redukt. verbr. H in ccm	Stromausbeute in Prozenten	Gasmessung nach Verlauf von Stunden	Menge des zur Redukt. verbr. H in ccm	Stromausbeute in Prozenten
0	5,2	40,0	6½	0,9	7,1
¼	3,7	28,5	7	0,7	5,6
½	3,1	23,5	8	0,7	5,5
¾	2,8	21,4	9	0,6	5,3
1¼	2,8	21,4	10	0,5	4,0
1¾	2,8	21,4	11	0,4	3,7
2¼	2,7	20,6	12	0,4	3,2
3	2,2	17,0	12½	0,2	3,1
4	1,3	10,7	13	0,1	0,9
5	1,2	10,3	14	0,0	0,0
5½	1,1	8,9			

Die Reduktion wurde mehrmals durchgeführt und ergab ähnliche Kurven. Jedoch bestand das Reduktionsprodukt aus einem schwarzbraunen Körper, von dem sich mit kochendem Wasser nur eine geringe Menge eines lachsfarbenen Produktes extrahieren ließ. Es schien, als ob der bei der Reduktion gebildete Körper im Innern des Kathodenraums sofort wieder oxydiert würde. Dies konnte nur dadurch möglich sein, daß

durch Kataphorese aus dem Anodenraum Sauerstoff mit in das Innere der Tonzelle gerissen worden war. Es wurde daher, um dies zu verhindern, eine Versuchsanordnung aufgebaut, bei der ein ziemlich weites Becherglas als Badraum verwendet wurde, so daß zwischen Tonzelle und Anode ca 3 cm Abstand waren.

Das Reduktionsprodukt bei dieser Anordnung war ein heller Kristallbrei, der sofort über Asbest abgesaugt und auf Ton getrocknet wurde.

Aus Wasser umkristallisiert, resultierten lichtbraune Kristalle.

Diese wurden nach der Vorschrift von Henrich[1]) azetyliert und ergaben ein lachsfarbenes Azetylderivat, das aus Alkohol und Wasser zu gleichen Teilen in langen Prismen vom Schmp. 217°, Sinterung schon bei 206°, kristallisierte. Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0·1540 g Substanz gaben 6·4 ccm N bei 20° u. 738 mm Druck
II. 0·1256 g „ „ 0·2803 g CO_2 u. 0·0631 g H_2O.

Berechnet für Triazetylamidoorcin.	Gefunden:	
$C_{13}H_{15}O_5N$	I	II
C = 58·85	—	61·45
H = 5·67	—	5·62
N = 5·30	6·4	—

Zum Vergleich wurden 3 g Amidoorcin mit 4·5 g entwässertem Natriumazetat und 30 g Essigsäureanhydrid azetyliert. Das entstandene Triazetylamidoorcin kristallisierte in dünnen farblosen Blättchen aus Alkohol vom Schmp. 98—99°.

Die Mutterlauge des umkristallisierten Reduktionsproduktes wurde stark alkalisch gemacht und an der Luft stehen gelassen. Es bildete sich jedoch nur eine Braunrotfärbung, während eine zum Vergleich angesetzte alkalische Amidoorcinlösung intensiv blauviolette Färbung zeigte.

Die Analyse des Azetylderivates und das Verhalten der alkalischen Lösung des Reduktionsproduktes gegen Luftoxy-

---

[1]) Berichte 30, 1107.

dation zeigen also, daß bei der elektrolytischen Reduktion von Nitrosoorcin in schwefelsaurer Lösung an Platinelektroden kein Amidoorcin entsteht.

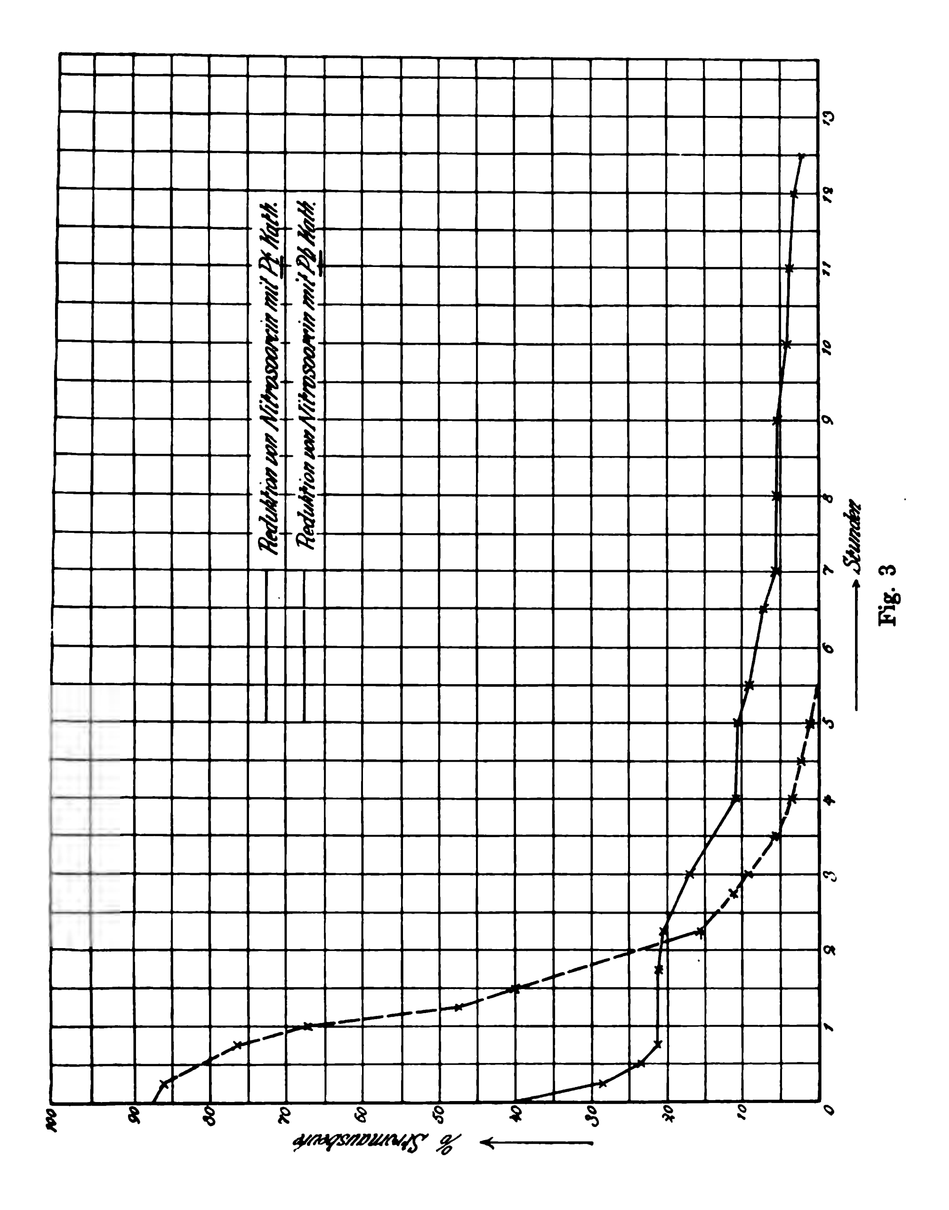


Fig. 3

Reduktion von Nitrosoorcin mit Bleielektroden.

Afl. Schwefelsäure 1 : 1.

Kfl. 3·1 g Nitrosoorcin in 40 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure und 10 Tropfen Wasser.

$D_A = D_K = 4{\cdot}5$ Amp. auf 100 cm² $= 1{\cdot}5$ Amp.

Hier wurden statt Platinelektroden solche von Blei in den gleichen Abmessungen verwendet. Die Kathode war vorher nach der Tafelschen Vorschrift präpariert worden.

Gasmessung nach Verlauf von Stunden	Menge des zur Redukt. verbr. H in ccm	Stromausbeute in Prozenten	Gasmessung nach Verlauf von Stunden	Menge des zur Redukt. verbr. H in ccm	Stromausbeute in Prozenten
0	10,5	87,5	2³/₄	1,5	11,2
¹/₄	10,4	86,2	3	1,1	9,2
³/₄	9,8	76,5	3¹/₂	0,7	5,5
1	8,6	67,2	4	0,5	3,5
1¹/₄	6,1	47,6	4¹/₂	0,3	2,3
1¹/₂	5,1	40,0	5	0,1	1,2
2¹/₄	2,0	15,4	5¹/₂	0,0	0,0

Die Kfl. war ein Kristallbrei in dunkelgrüner Mutterlauge, die sich beim Verdünnen mit Wasser gelbrot färbte. Die Kristalle wurden über Asbest abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus Wasser umkristallisiert.

Hieraus kamen sie in winzigen Nädelchen von der gleichen Form wie das zum Vergleich dargestellte Sulfat des β-Amidoorcins.

Zur Identifizierung wurden die nachstehenden Reaktionen nebeneinander durchgeführt.

	Sulfat des β-Amidoorcins	Elektrolytisches Reduktionsprodukt
Eisenchloridlösung: 1 Tropfen	Braungelbe Färbung	Braungelbe Färbung
Bichromatlösung: 1 Tropfen u. 2 Tropfen Schwefelsäure	Dunkelgelbe Färbung	Gelbe Färbung, die dann dunkler wird
Natronlauge: 2 Tropfen	Braunfärbung, die allmählig dunkler wird	Gelbbraun, dann braun, später dunkelbraun in derselben Nuance.

Die übereinstimmenden Identitätsreaktionen zeigen also, daß bei der elektrochemischen Reduktion von Nitrosoorcin an Bleielektroden Amidoorcin entsteht.

Reduktion von β-Nitroorcin an Platinelektroden.

Afl. Schwefelsäure 1:1.

Kfl. 3·1 g β-Nitroorcin in 40 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure und 10 Tropfen Wasser.

$D_A = D_K = 4{\cdot}5$ Amp. auf 100 cm² = 1·5 Amp.

Gasmessung nach Verlauf von Stunden	Menge des zur Redukt. verbr. H in ccm	Stromausbeute in Prozenten	Gasmessung nach Verlauf von Stunden	Menge des zur Redukt. verbr. H in ccm	Stromausbeute in Prozenten
0	0,4	3,2	4½	0,5	4,0
½	1,1	8,0	7	0,3	2,8
1½	1,0	8,6	8½	0,2	2,4
2	0,7	5,5	10	0,1	1,3
3	0,6	4,9			

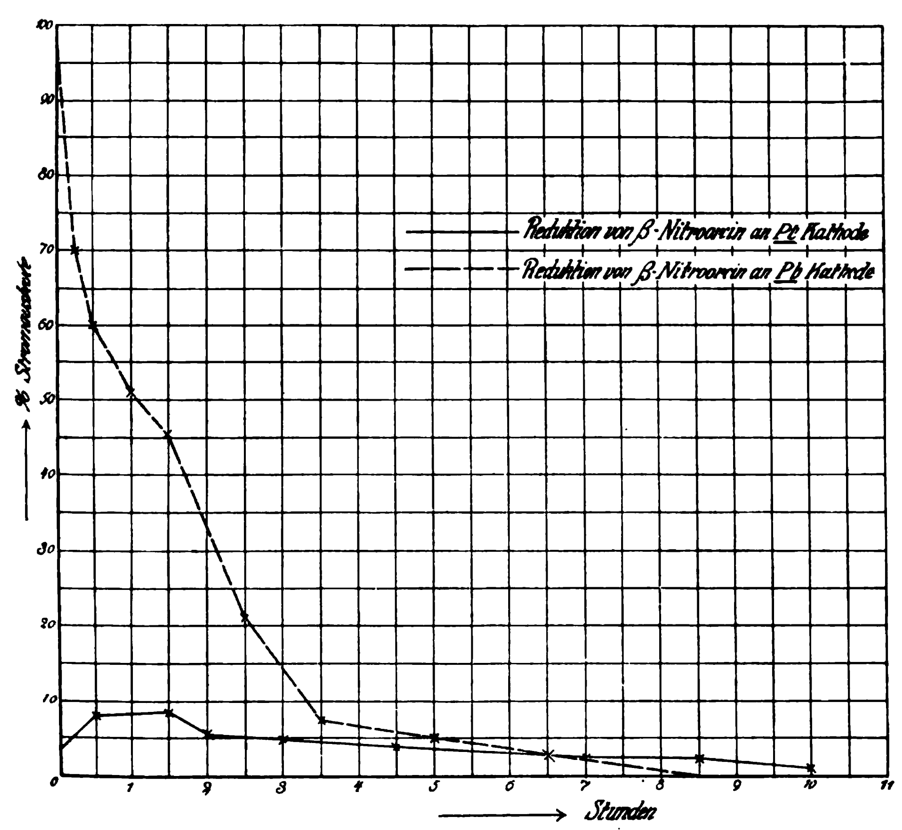


Fig. 4.

Die Kfl. schien nach Beendigung des Versuches unverändert, auch beim Verdünnen mit Wasser fiel nichts aus. Hierauf wurde unter Eiskühlung alkalisch gemacht, worauf nach längerem Stehen an der Luft nur eine helle Braunrotfärbung auftrat.

Reduktion von β-Nitroorcin mit Bleielektroden.

Afl. Schwefelsäure 1:1.

Kfl. 3·1 g β-Nitroorcin in 40 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure und 10 Tropfen Wasser.

$D_A = D_K = 4{\cdot}5$ Amp. auf $100\ cm^2 = 1{\cdot}5$ Amp.

Gasmessung nach Verlauf von Stunden	Menge des zur Redukt. verbr. H in ccm	Stromausbeute in Prozenten	Gasmessung nach Verlauf von Stunden	Menge des zur Redukt. verbr. H in ccm	Stromausbeute in Prozenten
0	11,0	96,5	2½	2,4	21,2
¼	7,9	69,9	3½	0,8	7,9
½	6,8	60,1	5	0,6	5,0
1	5,8	50,9	6½	0,3	2,9
1½	5,2	45,5	8½	0,0	0,0

Die Kfl. war ein Kristallbrei in einer grünen Mutterlauge. Er wurde über Asbest abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert, woraus feine Nädelchen kamen, deren Form mit der des β-Amidoorcinsulfates identisch war.

Mit den beiden Sulfaten wurden die nachstehenden Vergleichsreaktionen durchgeführt.

	Sulfat des β-Amidoorcins	Elektrolytisches Reduktionsprodukt
Eisenchloridlösung: 1 Tropfen	Helle Braungelbfärbung	Helle Braungelbfärbung
Bichromatlösung: 1 Tropfen + 2 Tropfen H_2SO_4	Dunkelgelbe Färbung	Dunkelgelbe Färbung
Natriumnitrit: 1 Tropfen + 2 Tropfen Salzsäure	Gelbfärbung	Gelbfärbung
Natronlauge: 3 Tropfen	Langsame Oxyd. Braunfärbung, die allmählich dunkler wird.	Langsame Oxyd. Braunfärbung, die allmählich dunkler wird.

Es ist also der bei der elektrochemischen Reduktion von β-Nitroorcin in schwefelsaurer Lösung mit Bleielektroden ent-

standene Körper identisch mit dem Sulfat des β-Amidoorcins. Also geben β-Nitroorcin und Nitrosoorcin bei der Reduktion an Bleielektroden das gleiche β-Amidoorcin.

Reduktion von α-Nitroorcin mit Platinelektroden.

Afl. Schwefelsäure 1 : 1.

Kfl. 3·1 g α-Nitroorcin in 40 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure und 10 Tropfen Wasser.

$D_A = D_K = 4{\cdot}5$ Amp. auf 100 cm^2 = 1.5 Amp.

Gasmessung nach Verlauf von Stunden	Menge des zur Redukt. verbr. H in ccm	Stromausbeute in Prozenten	Gasmessung nach Verlauf von Stunden	Menge des zur Redukt. verbr. H in ccm	Stromausbeute in Prozenten
0	8,3	69,1	2¹/₂	4,4	35,0
¹/₄	8,3	64,3	3	2,8	21,4
³/₄	8,3	65,3	3¹/₂	2,4	18,1
1¹/₄	8,8	70,4	5	1,2	9,4
1¹/₂	9,6	77,4	6	0,4	3,0
2	6,2	50,0	7	0,0	0,0
2¹/₄	4,9	39,0			

Die Kfl. war ein dunkelgrüner, mit weißen Kristallen durchsetzter Kristallbrei. Dieser wurde abgesaugt, aus Wasser umkristallisiert, worauf das Reduktionsprodukt in schönen grauvioletten, zu Büscheln vereinigten Nadeln kam. Hiervon wurden 0·6 g sofort azetyliert. Doch schied sich nach dem Abdestillieren des Essigsäureanhydrids durch Wasserzusatz nichts ab, sondern das Reduktionsprodukt löste sich darin. Auch durch Ausäthern der Lösung konnte nichts gewonnen werden.

Zum Vergleich wurden 3 g α-Nitroorcin reduziert[1]) und ein Azetylderivat dargestellt.

3 g Nitrokörper wurden in 30 ccm Alkohol gelöst und allmählich zu einer Lösung von 18 g Zinnchlorür in 40 ccm konzentrierter Salzsäure gegeben. Es mußte ziemlich lange gekocht werden, bis die Reaktion vollendet war. Nun wurde der Alkohol weggekocht und die Reaktionsflüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff entzinnt. Das so gewonnene Salz wurde durch Umkristallisieren aus konzentrierter Salzsäure gereinigt und bildete lange Nadeln.

[1]) Berichte 36, 888.

0·5 g dieses Produktes wurden azetyliert, fast alles Anhydrid im Vakuum abdestilliert und der Rest in Wasser gegossen. Es schied sich sofort das Azetylderivat aus, das in langen Prismen vom Schmp. 107° kristallisierte. Die Elementaranalyse stimmte auf ein Triazetylderivat.

I. 0·2063 g Substanz gaben 0·4443 g CO_2 und 0·1065 g H_2O
II. 0·1708 g „ „ 0·3669 g CO_2 und 0·0902 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_7H_6O_2N(COCH_3)_3$	I	II
C = 58·85	58·73	58·61
H = 5·67	5·78	5·93

Trotzdem das Nitroorcin reduziert worden war, konnte es nicht als Amidoorcin identifiziert werden. Aus Mangel an Material konnte eine weitere aufklärende Untersuchung nicht mehr durchgeführt werden.

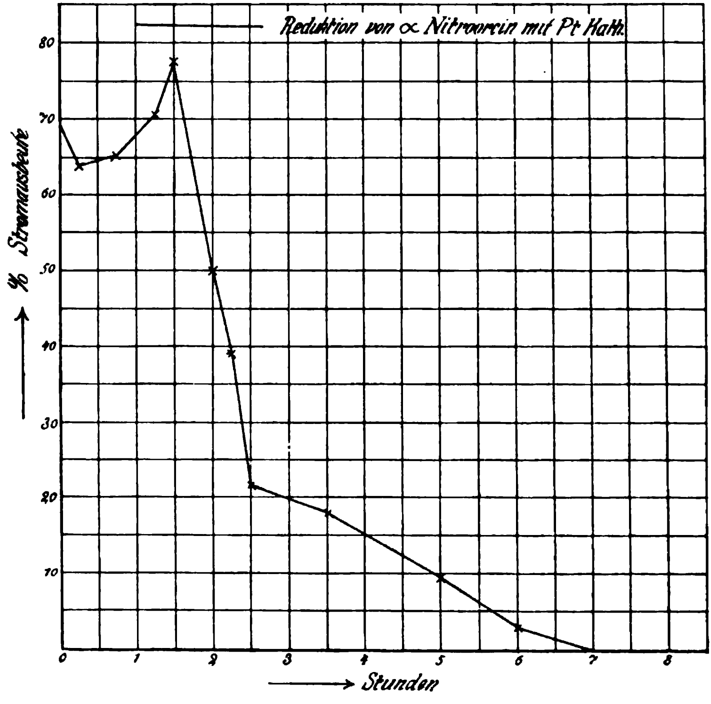


Fig. 5.

Reduktion von α-Nitroresorcin mit Platinelektroden.

Nach der Vorschrift von Kauffmann[1]) wurde eine größere Menge α-Nitroresorcin dargestellt. Wenn man den Nitrokörper nach diesem neuen Verfahren darstellt, so erhält man ihn in 10fach größerer Ausbeute, als wenn man ihn analog dem Verfahren zur Gewinnung von α- und β-Nitroorcin herstellt.

Afl. Schwefelsäure 1 : 1.

Kfl. 3·1 g α-Nitroresorcin in 40 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure und 10 Tropfen Wasser.

$D_A = D_K = 4{\cdot}5$ Amp. auf $100\ cm^2 = 1{\cdot}5$ Amp.

Gasmessung nach Verlauf von Stunden	Menge des zur Redukt. verbr. H in ccm	Stromausbeute in Prozenten	Gasmessung nach Verlauf von Stunden	Menge des zur Redukt. verbr. H in ccm	Stromausbeute in Prozenten
0	7,1	53,4	$6^1/_2$	1,6	13,0
$^1/_4$	2,7	21,1	$8^1/_2$	1,3	10,0
$^1/_2$	3,6	27,9	10	1,1	8,8
1	3,8	30,4	10	3,8	28,3
$1^1/_2$	3,6	28,6	11	0,6	6,4
2	3,1	23,0	12	0,4	3.0
$2^1/_2$	2,5	20,5	13	0,2	2,1
$3^3/_4$	2,3	17,6	14	0,0	0,0
$5^1/_4$	2,0	16,0			

Nach Beendigung der Reduktion war die Kfl. ein graugrüner Kristallbrei, der über Nacht in der Kälte stehen gelassen wurde. Dann wurde er über Asbest abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus Wasser umkristallisiert.

Von den weißen Kristallen wurden 0·7 g azetyliert. Hier bildete sich anscheinend wie beim α-Nitroorcin kein Azetylderivat, denn nach dem Abdestillieren des Essigsäureanhydrids im Vakuum löste sich der Rückstand in Wasser und auch durch Ausäthern konnte nichts gewonnen werden.

Zum Vergleich wurden 1·6 g Nitroresorcin in Alkohol gelöst und in eine Lösung von 10 g Zinnchlorür in 25 ccm konzentrierter Salzsäure eingetragen. Die Lösung entfärbte sich nach $1^1/_2$ Std. fast vollkommen; sie wurde eingeengt, wobei sich das Chlorhydrat in schönen Blättchen abschied.

Hiervon wurde ein Teil sofort abgesaugt und azetyliert. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Essigsäureanhydrids schied sich auf Wasserzusatz ein weißer flockiger Körper aus,

[1]) Berichte 37, 725.

der aus Petroläther umkristallisiert wurde. Unterm Mikroskop waren glänzende weiße Prismen zu sehen. Die Analyse stimmte auf ein Triazetylderivat, das noch nicht dargestellt war.

0·2026 g Substanz gaben 9·2 ccm N bei 20° und 737 mm Druck.

Berechnet für $C_{12}H_{13}O_5N$:	Gefunden:
N = 5·3	5·13

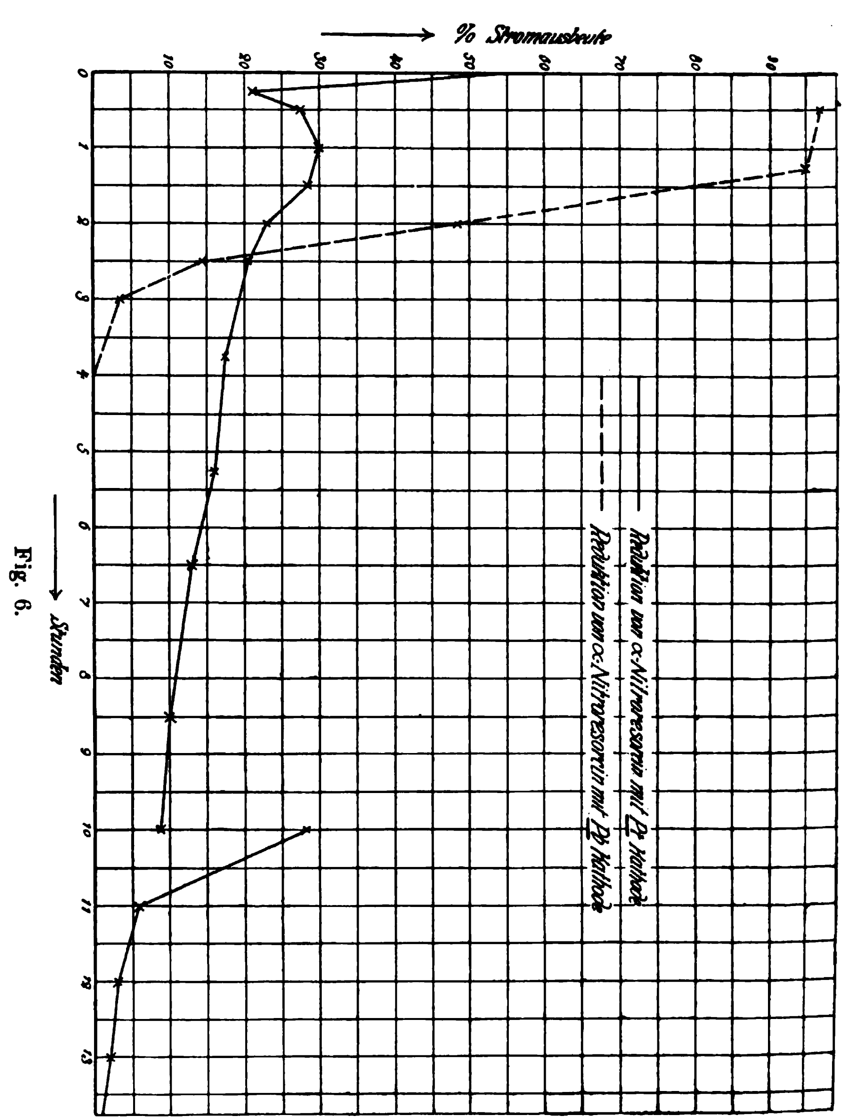


Fig. 6.

Reduktion von α-Nitroresorcin mit Bleielektroden.

Afl. Schwefelsäure 1 : 1.

Kfl. 3·1 g α-Nitroresorcin in 40 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure und 10 Tropfen Wasser.

$D_A = D_K = 4{\cdot}5$ Amp. auf 100 cm² $= 1{\cdot}5$ Amp.

Gasmessung nach Verlauf von Stunden	Menge des zur Redukt. verbr. H in ccm	Stromausbeute in Prozenten
0	11,0	98,2
$^1/_4$	10,9	98,2
$^1/_2$	10,8	97,2
$1^1/_4$	10,7	94,7
2	5,6	48,4
$2^1/_2$	1,7	14,5
3	0,4	3,8
4	0,0	0,0

Die Kfl. war nach Beendigung des Versuchs eine graugrüne Kristallmasse, die über Asbest abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert wurde.

Da bei diesem Nitrokörper die Parastellung unbesetzt war, so ließ sich erwarten, daß hier die Reduktion nur bis zum Hydroxylaminderivat gegangen war, das sich dann unter dem Einfluß der starken Säure zu einem Para-amidophenol umgelagert hätte.

OH OH NHOH $\rightarrow$ OH OH OH NH_2

Dieses Reduktionsprodukt würde somit ein Aminophloroglucin sein.

Da dieser Körper jedoch noch nicht dargestellt war, so konnten mit dem elektrolytischen Reduktionsprodukt keine Identitätsreaktionen durchgeführt werden.

Es gab folgende charakterische Reaktionen:

	Elektrolytisches Reduktionsprodukt
Eisenchloridlösung: 1 Tropfen	Rotfärbung, die langsam dunkler wird
Natriumnitrit: 1 Tropfen + 3 Tropfen Salzsäure	Gelbfärbung, auch bei weiterem Zusatze bleibend
Ammoniak. Silberlösung	Starke Reduktion, braungrün, später braun
Bichromatlösung: 1 Tropfen + 3 Tropfen Schwefelsäure	Dunkelbraune Färbung ohne Trübung
Konz. Salpetersäure: 1 Tropfen	Hellgelbe Färbung
Natronlauge: 1 Tropfen	Zuerst weiße Fällung. Dann von oben oben her langsame Oxydation bis schwarzbraune Färbung.

Eine spätere Untersuchung muß noch zeigen, welches Reduktionsprodukt hier vorliegt.

Im Verlaufe der vorliegenden Untersuchungen wurden noch zwei interessante Beobachtungen gemacht, die jedoch nicht mehr näher studiert worden sind.

Bei den Löslichkeitsversuchen von α- und β-Nitroorcin in konzentrierter Schwefelsäure verwandelte sich bei höherer Temperatur die braungelbe Lösung der beiden Körper unter lebhafter Reaktion in einen schwarzen Brei. Dieser war in Wasser unlöslich und gab nach dem Absaugen und Trocknen eine amorphe glänzende Masse, die mit tiefbrauner Farbe in Alkalien löslich war.

Die zweite Beobachtung wurde beim Umkristallisieren von Nitrosoresorcin aus Alkohol gemacht. Hierbei wurde anscheinend zu stark erhitzt. Die Lösung begann plötzlich aufzusieden, und das gelbe Nitrosoresorcin verwandelte sich in einen schwarzbraunen Körper. Die Reaktion war so lebhaft, daß sie nicht einmal durch Einstellen des Kolbens in Eiswasser gemäßigt werden konnte. Das entstandene schwarzbraune Produkt hatte die gleichen Eigenschaften wie „Lakmoid.“

Reduktionen in alkalischer Lösung.

Bei der Nitrierung von Orcinmonomethyläther war seiner Zeit als Nebenprodukt ein flüchtiger Nitrokörper abgefallen, der mir in relativ großer Menge zur Verfügung stand. Nach den Untersuchungen von Nachtigall[1]) mußte ihm folgende Strukturformel zukommen.

OCH_3

CH_3 OH

NO_2

Ich machte zunächst den Versuch, ihn in alkalischer Lösung zu reduzieren, um zu einem Azooxykörper zu gelangen. Nach den Versuchen von Gattermann[2]) und neuerdings von Vorländer[3]) entstehen durch die Reduktion para-substituierter Nitrophenoläther zu Azooxykörpern Substanzen, die in einer anisotrop flüssigen Phase aufzutreten vermögen. Es stand mir der vorerwähnte Körper zur Verfügung, in dem eine Methoxylgruppe sich zur Nitrogruppe in Parastellung befand.

Obwohl hier in Orthostellung noch eine freie Hydroxylgruppe war, versuchte ich doch eine Reduktion in alkalischer Lösung.

Ich führte den Versuch aus, und schon während der Reduktion schied sich auf der Oberfläche der Kathodenflüssigkeit ein intensiv rot gefärbter Körper aus, während bei einem Azooxykörper kein so intensiv gefärbtes Derivat zu erwarten war.

Es wurde noch weiter beobachtet, daß die Reduktionsflüssigkeit durch Oxydation durch den Luftsauerstoff noch mehr von dem roten Körper abschied, und damit war die Erklärung für diese Erscheinung gefunden.

Der Nitrokörper wurde bis zum Amin reduziert. Dieses Amin mußte identisch sein mit dem Reduktionsprodukt jenes Körpers, den man aus Nitrosoorcin durch Esterifizierung mit Salzsäure und Methylalkohol erhalten hatte, und dem nach

---

[1]) J. prakt. Chem. **1904**, 365.

[2]) Berichte **24**, 1738.

[3]) Berichte **39**, 803.

Henrichs Untersuchungen die nebenstehende Konstitution oder eine tautomere Formel zukommen muß.

OCH$_3$

CH$_3$ OH

NO

Henrich[1]) zeigte zuerst allein, dann in Gemeinschaft mit seinen Schülern, daß dieses Reduktionsprodukt bei der Oxydation in alkalischer Lösung einen Phenoxazinkörper nach den folgenden Gleichungen gibt:

CH$_3$ —NH$_2$ CH$_3$O— —OH $+ O = CH_3OH +$ CH$_3$ =NH O= —OH

CH$_3$ =NH $+ O$ H— OCH$_3$ O= —OH HO— —CH$_3$ NH$_2$ =

CH$_3$ N OCH$_3$

$2\,H_2O +$ O= —CH$_3$

O NH$_2$

War die von mir ausgeführte Reduktion also bei dem Nitrokörper bis zum Amin gegangen, so mußte dieser rote Körper, der sich durch die Luftoxydation gebildet hatte, iden-

---

[1]) Berichte 30, 1107.

tisch sein mit jenem, den Henrich und Schierenberg[1]) durch Oxydation des Amidoorcinmonomethyläthers erhalten hatten.

In der Tat zeigte der Körper, der sofort in größerer Menge dargestellt wurde, Übereinstimmung in Kristallform, Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften.

Damit ist ein neuer Beweis für die Richtigkeit der Konstitution des flüchtigen (α)-Nitroorcinmonomethyläthers erbracht.

Dieser Phenoxazinkörper von Henrich und Schierenberg war im allgemeinen langwierig darzustellen, da die Oxydation an der Luft ziemlich lange Zeit erforderte.

Ich kam nun auf den Gedanken, diesen Phenoxazinkörper durch aufeinanderfolgende elektrolytische Reduktion und Oxydation darzustellen.

Reduktion von α-Nitroorcinmonomethyläther in alkalischer Lösung.

Zur Verfügung stand eine relativ große Menge des Nitrokörpers, jedoch in unreinem Zustande.

Als bestes Kristallisationsmittel zeigte sich Ligroin. Hieraus kam er in langen gelben büschelartig angeordneten Nadeln vom Schmp. 103°—104°.

Da von dem Körper erst nur eine N-Bestimmung vorlag, so wurde eine vollständige Analyse durchgeführt.

I. 0,2132 g Substanz gaben 0,4105 g CO_2 u. 0,1007 g H_2O.
II. 0,2347 g Substanz gaben 0,4526 g CO_2 u. 0,1113 g H_2O.
III. 0,1290 g Substanz gaben 9,1 ccm N bei 19° u. 737 mm Druck.
IV. 0,2143 g Substanz gaben 14,9 ccm N bei 19° u. 735 mm Druck.

Berechnet für $C_8H_9O_4N$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C = 52,43	52,51	52,60	—	—
H = 4,95	5,28	5,30	—	—
N = 7,67	—	—	7,81	7,86

Afl.: 20 g Na_2SO_4, 100 ccm Wasser, 10 ccm Schwefelsäure 1:4.

Kfl.: 5 g α-Nitroorcinmonomethyläther in so viel 3%iger Natronlauge, als Lösung eintrat.

Kathode = Nickeldrahtnetz.

Anode = Bleiblech.

[1]) J. prakt. Chemie 1904, 365.

Es wurden zur Reduktion und Oxydation 2,5 Amp. Stromstärke angewendet.

Während der Reduktion schied sich auf der Oberfläche der Kfl. eine rote Haut aus. Nach $5^1/_2$ Amp.-Stunden zeigte eine starke Wasserstoffentwicklung den Schluß der Reduktion an. Hierauf wurde vor der Zelle Polwechsel vorgenommen und nochmals 5 Amp.-Stunden zugeführt.

Es schied sich bei der Elektrooxydation der rote Körper in dichten Flocken aus, die abgesaugt und umkristallisiert wurden.

In Benzol, Xylol und Alkohol löste er sich in der Kälte schwer, in der Wärme leicht auf, und kristallisierte hieraus in büschelförmig vereinigten Nadeln vom Schmp. 252°. Eisessig und Essigäther lösten ihn schon in der Kälte auf.

Die Analyse stimmte auf den von Henrich und Schierenberg erhaltenen Phenoxazinkörper.

I. 0,1924 g Substanz gaben 0,4704 g CO_2 und 0,0919 g H_2O.
II. 0,1857 g Substanz gaben 0,4540 g CO_2 und 0,0877 g H_2O.
III. 0,1662 g Substanz gaben 15,8 ccm N bei 22° u. 747 mm Druck.

Berechnet für $C_{15}H_{14}O_3N_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 66,62	66,67	66,68	—
H = 5,22	5,34	5,28	—
N = 10,64	—	—	10,81.

Reduktion von Monomethylnitrosoorcin in alkalischer Lösung.

Afl.: Kalt gesättigte, angesäuerte Natriumsulfatlösung.

Kfl.: 5 g Monomethylnitrosoorcin in so viel 3%iger Natronlauge, bis alles gelöst war.

Hier zeigte sich schon nach Zufuhr von 4 Amp.-Stunden die starke Wasserstoffentwicklung. Dies geht ja daraus hervor, daß die Nitrosogruppe 4, die Nitrogruppe 6 Wasserstoffatome benötigt, um in die Amidogruppe überzugehen.

Dann wurde auf Oxydation umgeschaltet und der ausgeschiedene Körper abfiltriert. Lösungsvermögen, Kristallform und Schmelzpunkt waren genau die gleichen wie beim vorhergehenden Phenoxazinkörper.

Ein Versuch wurde unter Rühren durchgeführt, um die

Ausbeute zu bestimmen. Hiezu stand die Kathode mit einem über der Zelle rotierenden Exzenter in Verbindung, wodurch sie ruckweise gehoben und gesenkt wurde.

Die sonstigen Versuchsbedingungen waren genau wie vorher. Der Phenoxazinkörper wurde abgesaugt und kräftig mit Wasser durchgewaschen, um das Alkali zu entfernen. Dann wurde bei 90° getrocknet.

Aus 5 g Monomethylnitrosoorcin waren 1,7 g Rohprodukt des Phenoxazinkörpers entstanden.

Zum Vergleich wurde nun auch der Phenoxazinkörper auf chemischem Wege dargestellt [1]).

„Ein Grammolekül des salzsauren Amidoorcinmonomethyläthers wurde in der zehnfachen Menge Wasser gelöst, mit 2 Mol. Ätzkali versetzt und eine Woche lang Luft durch die Flüssigkeit geleitet. Es schieden sich rötliche Flocken aus, während eine dunkel gefärbte Mutterlauge zurückblieb. Der rote Körper wurde mit Wasser gewaschen und mit Benzol so lange extrahiert, als noch etwas in Lösung ging.

Aus der Benzollösung schied sich die Verbindung in roten filzartig verwachsenen Nädelchen aus, die nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 256—260° (unkorr.) schmelzen“.

Der nach dieser Vorschrift hergestellte Körper mußte drei- bis viermal umkristallisiert werden, um konstanten Siedepunkt zu bekommen, während bei den elektrolytischen Produkten dies nur ein- bis zweimal nötig war.

Mit den beiden reinen, auf elektrolytischem Wege und chemisch gewonnenen Phenoxazinkörpern wurden folgende Identitätsreaktionen [2]) durchgeführt.

1. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Verbindung mit dunkelroter Farbe, welche einen Stich ins Gelbliche hat. Beim Verdünnen fällt der Phenoxazinkörper unverändert aus.

Chem. Produkt:	Elektrolyt. Produkt.
Übereinstimmend.	Übereinstimmend.

2. Konzentrierte Salzsäure löst zuerst mit gelbroter Farbe. Nach kurzer Zeit findet Abscheidung eines dunkel gefärbten Chlorhydrates statt, das in kleinen lanzettförmigen Kristallen

---

[1]) J. prakt. Chem. **1904**, 267.

[2]) J. prakt. Chem. **1904**, 368; Berichte **30**, 1107.

anschießt. Durch Wasser wird es wieder in seine ursprünglichen Bestandteile zurückzerlegt.

Chem. Produkt:	Elektrolyt. Produkt:
Übereinstimmend.	Übereinstimmend, Kristalle besser ausgebildet.

3. Eine bemerkenswerte Reaktion, die noch nicht näher studiert ist, gibt der Körper mit salpetriger Säure. Übergießt man ihn mit mäßig konzentrierter Salzsäure und tropft unter Kühlung Natriumnitrit zu, so entsteht eine intensiv dunkelblaue Farbe. Diese verschwindet nach einiger Zeit, und es scheidet sich ein brauner Körper ab, der noch nicht näher studiert ist.

Chem. Produkt:	Elektrolyt. Produkt:
Übereinstimmend.	Übereinstimmend, Färbung intensiver.

4. Beim Übergießen mit konzentrierter Salpetersäure tritt eine dunkelrote Färbung auf, die beim Verdünnen mit Wasser in eine blaue Farbe umschlägt und dann verschwindet.

Chem. Produkt:	Elektrolyt. Produkt:
Übereinstimmend.	Übereinstimmend.

5. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid bildet sich beim Abkühlen das schwerlösliche Azetylderivat. Bei beiden Versuchen wurde abfiltriert, auf Ton getrocknet und der Schmelzpunkt bestimmt.

Chem. Produkt:	Elektrolyt. Produkt:
Bei ca. 210° tritt Gelbfärbung ein. Schmp. 256—257°.	Gelbfärbung bei 208°. Schmp. 257°.

Bei beiden Körpern zeigten sich unterm Mikroskop durchaus gleichartige Kristallaggregate.

Nachdem es also nicht gelungen war, diesen Nitrokörper zu einem Azooxykörper zu reduzieren, suchte ich auch die noch freie Hydroxylgruppe zu ätherifizieren und diesen Dimethyläther der Reduktion zu unterwerfen.

Da ein solcher Dimethyläther noch nicht bekannt war, stellte ich ihn in folgender Weise dar:

Darstellung des α-Nitroorcindimethyläthers.

13,5 g α-Nitroorcinmonomethyläther wurden in 80 ccm Alkohol gelöst, mit einer alkoholischen Lösung von 4,5 g Ätzkali versetzt und das Gemisch abgekühlt. Sofort entstand ein Brei von

rotgelben Kristallen, die nach einiger Zeit abgesaugt wurden. Unterm Mikroskop waren lange, radial angeordnete Nadeln zu sehen.

Von dem so erhaltenen Natriumsalz wurden ca. 0,5 g bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Hievon wurde ein Teil im Platintiegel mehrmals mit reiner konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht und dann noch einigemale unter Zusatz von Ammoniumnitrat bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

0,3084 g Substanz gaben 0,1100 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_6H_8O_4NNa$:	Gefunden:
Na = 11,23.	11,56.

12,5 g dieses Natriumsalzes wurden in Wasser gelöst, im Dunkeln mit einer Lösung von 11,7 g Silbernitrat in 50 ccm Wasser versetzt und das gefällte Silbersalz nach einiger Zeit möglichst unter Lichtabschluß abgesaugt, ausgewaschen und im Vakuum getrocknet.

Dieses Silbersalz bildet eine hellrotgelbe Masse, die sich nach einiger Zeit, besonders in feuchtem Zustande, dunkel färbt. Es wurde scharf getrocknet und staubfein zerrieben.

17 g dieses Silbersalzes wurden in absolutem Methylalkohol suspendiert und mit 9 g frisch destilliertem Jodmethyl versetzt.

Die sofort eintretende Reaktion wurde durch Kühlung gemäßigt. Die Reaktionsflüssigkeit wurde noch eine Stunde lang unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde vom Jodsilber abfiltriert und dieses sowie das Filter noch zweimal mit je 30 ccm absoluten Methylalkohols extrahiert und diese Auszüge mit dem ersten Filtrat vereinigt. Nachdem der größte Teil der Lösung verdunstet war, kristallisierten ungefähr 5 g eines braunen Salzes aus, das nach dreimaligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 100—101° zeigte.

Unterm Mikroskop waren lange Prismen zu sehen. Die Analyse stimmte auf den Dimethyläther.

I. 0,1940 g Substanz gaben 0,3891 g CO_2 und 0,1005 g H_2O.
II. 0,2181 g Substanz gaben 13,8 ccm N bei 19° u. 739 mm Druck.

Berechnet für $C_9H_{11}O_4N$:	Gefunden: I.	II.
C = 54,79	54,70	—
H = 5,62	5,74	—
N = 7,12	—	7,19

Die aus der Mutterlauge erhaltenen Kristallisationen wurden ebenfalls zum konstanten Schmp. 100° aus Methylalkohol gebracht und mit der ersten Portion vereinigt.

Reduktion von α-Nitroorcindimethyläther in alkalischer Lösung.

Afl. Kalt gesättigte Sodalösung.

Kfl. $4^1/_2$ g Nitroorcindimethyläther in so viel $3^0/_0$iger Natronlauge, daß Lösung eintrat.

Die Versuchsbedingungen waren die gleichen wie bei den vorhergehenden Reduktionen.

Auch hier bildete sich während der Reduktion auf der Oberfläche der Kfl. eine rote Haut, die sich immer mehr verstärkte.

Es war also hier ebenfalls kein Azooxykörper, sondern ein Amin entstanden, das zur Bildung des roten Phenoxazinkörpers Anlaß gegeben hatte.

Nach dem Stehen über Nacht war die Kfl. mit roten Flocken erfüllt, die abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert wurden.

Sie zeigten genau die gleiche Kristallform und den Schmp. 252 bis 253° wie der aus dem Monomethyläther erhaltene Phenoxazinkörper.

Mit dem neu gebildeten Körper wurden nun die gleichen Identitätsreaktionen wie vorher durchgeführt:

1. Er gab mit konzentrierter Salzsäure ein blaues Hydrochlorat, das in lanzettförmigen Blättchen kristallisierte.

2. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid bildete sich das das schwer lösliche Azetylderivat, das auf Ton getrocknet, bei 257° schmolz.

3. Mit Salzsäure und Natriumnitrit trat eine dunkelblaue Färbung auf, die unter Abscheidung eines braunen Körpers verschwand.

4. Mit konzentrierter Salpetersäure wurde eine rote Färbung erhalten, die beim Verdünnen mit Wasser verschwand.

Der durch elektrolytische Reduktion und Luftoxydation des α-Nitroorcindimethyläthers in alkalischer Lösung gewonnene Körper ist also völlig identisch mit dem Phenoxazinkörper aus dem α-Nitroorcinmonomethyläther.

Demnach scheint also bei der Elektrolyse eine OCH_3-Gruppe abgespalten und durch die OH-Gruppe ersetzt worden zu sein.

Eine bemerkenswerte Reaktion, die aber noch nicht näher studiert worden ist, wurde bei dem Phenoxazinkörper beobachtet. Wenn man ihn in einem Rohre ausbreitete und Dämpfe von salpetriger Säure darüber leitete, so wurde er feucht, und sublimierte unter Entwicklung von Gasblasen im Rohre fort. Das Rohr wurde auf ein kleines Kölbchen mit wenig siedendem Alkohol aufgesetzt. Durch die sich kondensierenden Dämpfe wurde das Reaktionsprodukt herabgespült. Es löste sich in Alkohol vollständig auf, und nach dem Eindampfen erhielt man ein schwarzes glänzendes Produkt, das sich in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelvioletter Farbe und in Wasser mit karminroter Farbe löste.

III.

Die Elektrolyse der Kaliumsalze der Glutakonsäure, der Citra-, Ita- und Mesakonsäure.

Im Jahre 1849 stellte Kolbe[1]) durch Elektrolyse von essigsaurem Natrium Äthan dar. Damit war der Anstoß zu einer großen Reihe von Untersuchungen auf diesem Gebiete gegeben.

1864 veröffentlichte Kekulé[2]) seine Resultate über die Elektrolyse von zweibasischen organischen Säuren, worunter auch die Bildung von Azetylen bei der Zersetzung der Maleïn- und Fumarsäure konstatiert war. Kekulé erwähnte noch: „Aus der mit Fumarsäure homologen Itakonsäure habe ich bis jetzt kein dem Azetylen ähnliches Gas (Allylen) erhalten können.“

Dagegen zeigte 1872 Aarland[3]) bei der Elektrolyse von Itakonsäure, daß er einen Kohlenwasserstoff erhalten habe, den er als Allylen charakterisiert hätte. Aarland ging bei der Elektrolyse der drei isomeren Säuren: Citrakon-, Itakon- und Mesakonsäure darauf aus, drei isomere Allylene darzustellen.

Er führte nun in seiner Arbeit aus, daß er bei Citrakonsäure ein Allylen mit einem gegen Metall austauschbaren Wasserstoffatom und Kohlensäure erhalten habe. Bei Itakonsäure sei

---

[1]) Ann. 69, 261.

[2]) Ann. 131, 79.

[3]) J. prakt. Chem. 6, 256; 7, 146.

Allylen und Kohlensäure entstanden. Das Allylen sei jedoch von ammoniakalischer Silberlösung nicht gefällt worden, dagegen sei es von Brom absorbiert worden. Mesakonsäure gebe Allylen, das durch ammoniakalische Silberlösung gefällt werde, und Kohlensäure.

Alle drei Allylene seien jedoch verschieden gewesen.

Dagegen konstatierte Béhal[1]), daß bei der Elektrolyse von Itakonsäure nur sehr geringe Mengen eines Kohlenwasserstoffes sich bildeten, und daß dieses Gas unrein sei.

Er bezweifelte überhaupt die Existenz eines Kohlenwasserstoffes von der Struktur: $CH_2 = C = CH_2$ und behauptete, es sei unmöglich, aus der Itakonsäure ein Allylen von der obigen Struktur zu erhalten.

Theoretisch war es allerdings möglich, daß derartige Zersetzungen stattfinden konnten, da am —Pol das Metall abgeschieden wurde, am + Pol die Abspaltung von Kohlensäure erfolgte.

Citrakonsaures Kalium:

$$\begin{array}{lc|llcl} + & & - & & & \\ CH_3 & & & & CH_3 & \\ | & & & & | & \\ C - & \boxed{COO} & K & = & C & + 2\,CO_2 \\ \| & & & & ||| & \\ CH - & \boxed{COO} & K & & CH & \\ & & & & \text{Allylen.} & \end{array}$$

Itakonsaures Kalium:

$$\begin{array}{lc|llcl} + & & - & & & \\ CH_2 & & & & CH_2 & \\ \| & & & & \| & \\ C - & \boxed{COO} & K & = & C & + 2\,CO_2 \\ | & & & & \| & \\ CH_2 - & \boxed{COO} & K & & CH_2 & \\ & & & & \text{Allen.} & \end{array}$$

Mesakonsaures Kalium:

$$\overbrace{\begin{array}{l|lllcl|l} & & & + CH_3 & & & \\ & & & | & & & \\ K & \boxed{COO} & - & C & & & \\ & & & \| & & & \\ & & H - & C & - & \boxed{COO} & K \end{array}}^{-} \quad \begin{array}{lcl} & CH_3 & \\ & | & \\ = & C & + 2\,CO_2 \\ & ||| & \\ & CH & \\ & \text{Allylen.} & \end{array}$$

---

[1]) Ann. de Chem. et de Phys. 1889, 367.

Da mir nun die Aufgabe gestellt war, die jenen Säuren isomere Glutakonsäure auf ihre elektrolytische Zersetzung in konzentrierter Lösung zu prüfen, so unterwarf ich auch noch unter analogen Bedingungen die Citra-, Mesa- und Itakonsäure der elektrolytischen Zersetzung.

Bei der Elektrolyse wandte ich den Kunstgriff an, den Crum Brown und Walker[1]) in bezug auf die Stromdichte an der Anode benutzt hatten. Diese Forscher hatten als Anode, an der ja die Zersetzung, bezw. die Bildung des Kohlenwasserstoffes stattfand, einen Platindraht von nur geringer Oberfläche benutzt und damit eine sehr große Stromdichte erzielt.

Ich führte die Elektrolysen in einem Apparate aus, der im Prinzip dem nachgebildet ist, den Elbs in seinem Werke: Übungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate, S. 54 beschreibt.

Der Apparat bestand aus dem hohen Glase A, das durch den Gummistopfen B verschlossen war. Durch die Mitte ging das Glasrohr C, das sich unten zur Glocke D erweiterte. Über dem Gummistopfen war das Gasableitungsrohr E angesetzt. Durch das Glasrohr C ging die Glasführung der Platindrahtanode F, die unten mit dem Glase verschmolzen und weiter oben an den Zuleitungsdraht G angelötet war. Diese Glasführung schloß durch die Gummidichtung H den Anodenraum ab.

Durch den Gummistopfen ging noch das Rohr J in den Kathodenraum, um den entwickelten Wasserstoff entweichen zu lassen.

Die Kathode K war ein Nickeldrahtnetz. Die ganze Anordnung stand in dem Glastrog L, der fortwährend von Kühlwasser durchströmt war.

Das Gasableitungsrohr E führte direkt zu einem Azotometer, das entweder mit Wasser oder irgend einer Absorptionsflüssigkeit gefüllt war.

Durch den oberen Hahn konnte bequem jede Gasmenge zur Analyse entnommen werden.

Der Verlauf der sämtlichen Elektrolysen wurde gasanalytisch verfolgt. Die Analysen wurden mit Hempelschen Büretten durchgeführt, die mit Kalilauge, alkalischer Pyrogallollösung und ammoniakalischer Kupferchlorürlösung gefüllt waren.

---

[1]) Ann. 261, 107.

Die Stromstärke bei den Elektrolysen betrug durchschnittlich 3 Amp. Es wurde darauf geachtet, daß die Elektrolysierflüssigkeit stark alkalisch blieb, weshalb von Zeit zu Zeit festes Kaliumkarbonat zugegeben wurde. Die besten Resultate wurden im allgemeinen mit hohen Stromdichten erhalten.

A. Elektrolyse der Glutakonsäure.

Schon früher hatte Herr Thomas im hiesigen Institute in einem ähnlichen Apparate glutakonsaures Kalium elektrolysiert und dabei ein Gas bekommen, das in ammoniakalischer Silberlösung einen explosiveren Niederschlag erzeugte als das Anodengas der Citrakonsäure. Ich übernahm diese Arbeit und führte sie in folgendem aus.

13 g Glutakonsäure wurden auf dem Wasserbad in 20 ccm Wasser gelöst und 18 g Kaliumkarbonat in 10 ccm Wasser zugegeben.

Hieraus wurde jedoch nur ein Gemenge von Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sauerstoff und Wasser erhalten.

Die Konzentration wurde daher verstärkt und noch 6,5 g Glutakonsäure und 10 g Kaliumkarbonat in 10 ccm Wasser zugegeben.

Während der ganzen Dauer der Elektrolyse wurde in den Kathodenraum Kohlensäure eingeleitet, um das frei werdende Kalium zu binden.

Das Anodengas wurde in Portionen von je 100 ccm aufgefangen und analysiert.

Nr.	% CO_2	% O	% Rest
1	34,8	46,4	18,8
2	52,0	34,4	13,6
3	40,4	40,0	19,6
4	56,0	32,0	12,0
5	71,8	18,1	10,1

Der Kohlensäuregehalt ist natürlich sehr schwankend, da das überschüssige freie Alkali einen Teil der Kohlensäure als Bikarbonat bindet.

Der unter der Rubrik „Rest“ von 1 und 2 gesammelte Kohlenwasserstoff brannte mit leuchtender rußender Flamme. Von 21,1 ccm wurden 16,8 ccm in der ammoniakalischen Kupfer-

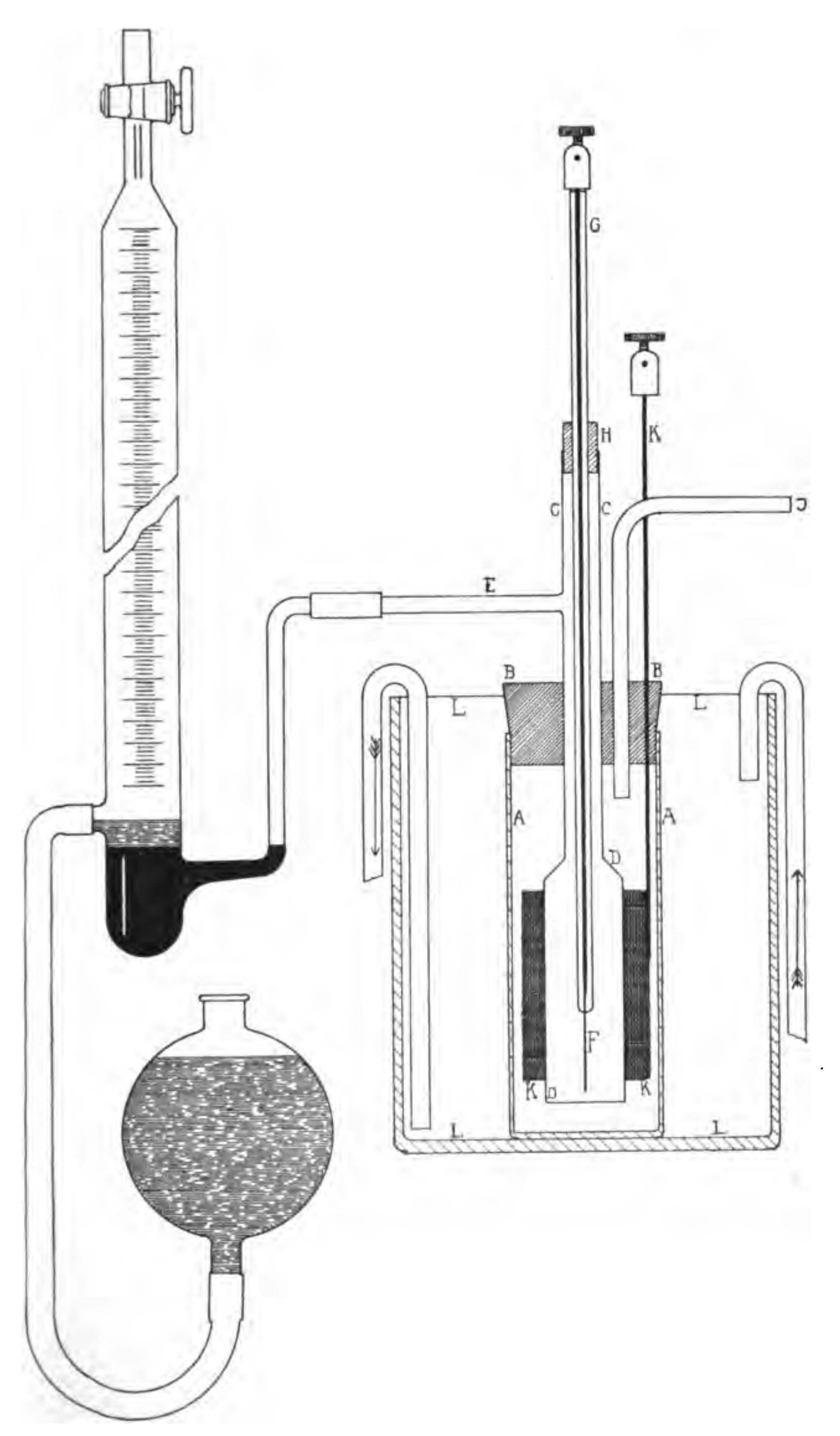
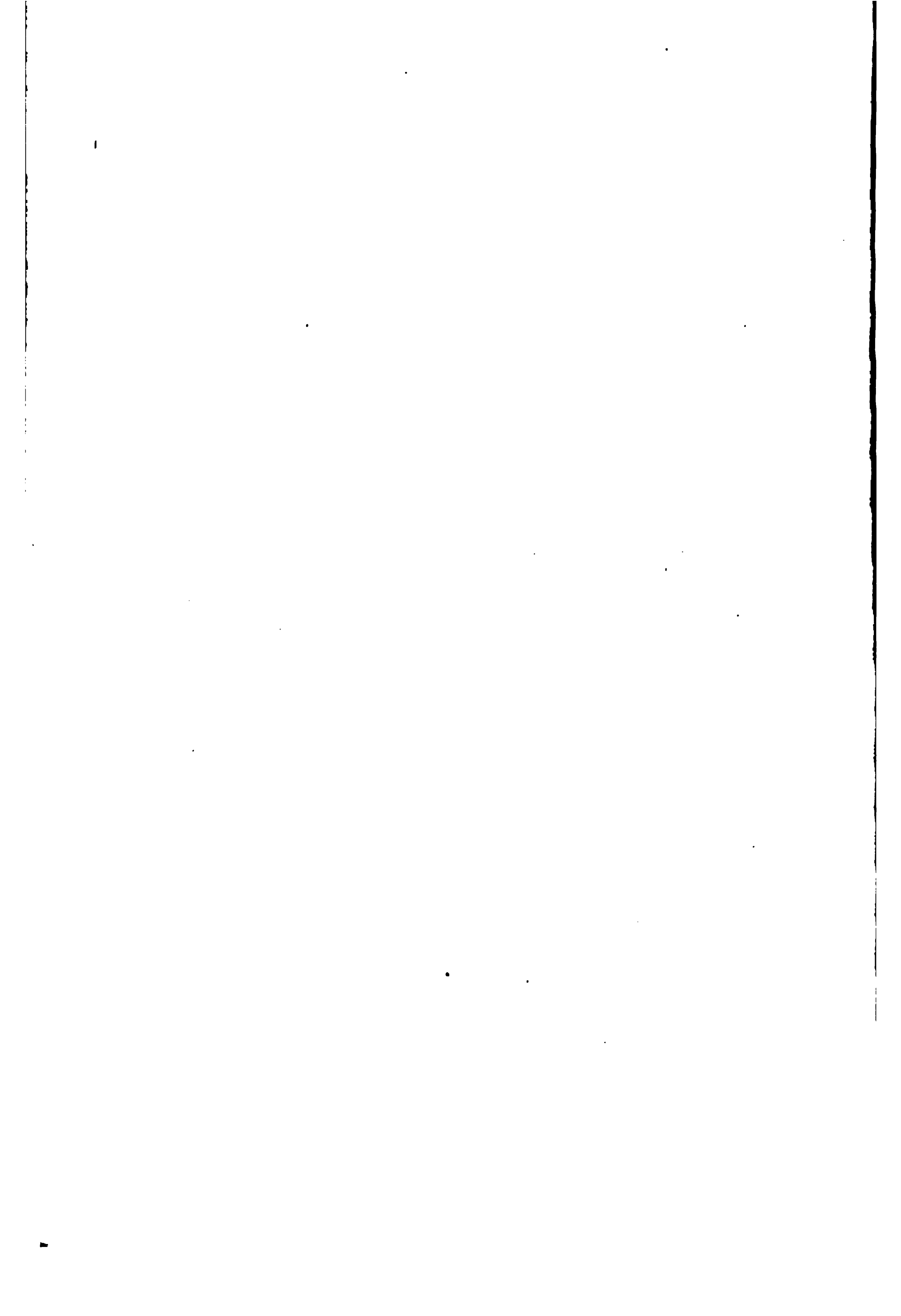


Fig. 7.



chlorürlösung unter Bildung eines rotbraunen Niederschlages absorbiert. Der Rest brannte mit blaßblauer Flamme, war also Wasserstoff. Sein Vorkommen ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, daß bei den Niveauschwankungen im Anoden- und Kathodenraum Wasserstoffbläschen von der Kathode weg in den Raum der Glocke gesaugt wurden und sich so dem Anodengase beimengten.

3, 4 und 5 brannten ebenfalls mit leuchtender Flamme. Von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung wurden von 20,4 ccm Gas 15,3 ccm absorbiert unter Bildung eines rotbraunen Niederschlags. Der Rest brannte ebenfalls mit blaßblauer Flamme, also auch hier Wasserstoff.

Für die weiteren Kupferfällungen wurde die Kuprolösung von Nagy-Ilosva[1]) verwendet, um das unangenehme Arbeiten mit der ammoniakalischen Kupferchlorürlösung zu umgehen: 1 g kristallisiertes Kupfersulfat wurde in einem 50 ccm Kölbchen in wenig Wasser gelöst, 4 ccm 20 % Ammoniak zugegeben und 3 g Hydroxylaminchlorhydrat zugefügt.

Dann wurde tüchtig durchgeschüttelt und mit Wasser auf 50 ccm aufgefüllt.

In dieser Lösung gab das von Kohlensäure befreite Anodengas zuerst eine rosenrote Färbung, dann eine prächtige, dunkelkarminrote Fällung.

Es wurde nun eine größere Menge des Niederschlags dargestellt, um daraus durch Zersetzung den Kohlenwasserstoff möglichst rein zu gewinnen.

Ferner wurde nach der Vorschrift von Gattermann[2]) aus Natriumalkoholat und Äthylenbromid Azetylen dargestellt, das in einem mit gesättigter Kochsalzlösung gefüllten Gasometer aufbewahrt wurde. Dieses Azetylen gab den gleichen Niederschlag wie das Anodengas.

Inzwischen wurden der Elektrolysierflüssigkeit 5 ccm entnommen, angesäuert und 5mal mit je 40 ccm Äther ausgeäthert.

Die Auszüge wurden mit Chlorkalzium getrocknet und dann der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde aus Alkohol umkristallisiert und zeigte unterm Mikroskop die gleiche einheit-

---

[1]) Berichte **32**, 2697.

[2]) Ann. **178**, 111.

liche Kristallform — zu sternförmigen Aggregaten vereinigte Prismen — wie frisch umkristallisierte Glutakonsäure.

Ebenso waren die Schmelzpunkte übereinstimmend, beide waren bei 130—131°.

Später schied sich ziemlich viel Bikarbonat aus, das abfiltriert wurde. Dabei wurde die ganze Elektrolysierflüssigkeit mit je 50 ccm 4mal ausgeäthert, um etwaige Polymerisationsprodukte des gebildeten Kohlenwasserstoffs zu bekommen. Der ätherische Auszug wurde nach dem Trocknen mit Kalziumchlorid abdestilliert, wobei jedoch kein Rückstand blieb.

Es wurde auch noch untersucht, ob sich keine Essigsäure und damit Äthan gebildet habe. Das von Kohlensäure befreite Anodengas wurde mit Pyrogallol und Kuprolösung behandelt, der Rest brannte jedoch mit blaßblauer Flamme, also kein Äthan. Somit hat bei der Elektrolyse keine Essigsäurebildung stattgefunden.

Es wurde nun ein Teil des Kupferniederschlags, der durch Einleiten von Anodengas in Kuprolösung entstanden war, durch mehrmaliges Dekantieren bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gereinigt.

Ebenso wurde mit chemisch dargestelltem Azetylen in Kuprolösung ein Niederschlag erzeugt und in gleicher Weise gereinigt.

Die beiden Kupferverbindungen wurden nebeneinander in folgender Weise analysiert:

Der Niederschlag wurde in gewogene Filtrierröhren einfiltriert, mehrmals durchgewaschen, das Wasser zuletzt durch Alkohol ersetzt, dieser schließlich durch Äther verdrängt, und dann wurde bei 60° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Hierauf wurde gewogen, die Kupferverbindung mit Salpetersäure zersetzt und samt dem Asbest aus dem Röhrchen in ein Becherglas gespült. Dann wurde auf dem Wasserbad eine Stunde erwärmt, um allen Kohlenwasserstoff wegzutreiben und schließlich filtriert. In dieser salpetersauren Lösung wurde das Kupfer dann elektrolytisch bestimmt.

A. Kupferverbindung aus dem Anodengas:

I. 0,0580 g Substanz gaben 0,0391 g Cu,

II. 0,0901 g Substanz gaben 0,0609 g Cu;

B. Azetylenkupfer:

III. 0,0828 g Substanz gaben 0,0560 g Cu.

	Gefunden:		
	I.	II.	III.
Cu-Verbindung des Anodengases Cu =	67,42	67,59	—
Azetylenkupfer Cu =	—	—	67,63

Aus dem durch Einleiten des Anodengases in Kuprolösung erhaltenen Niederschlage wurde nun in folgender Weise der reine Kohlenwasserstoff dargestellt:

Ein Kölbchen mit dreifach durchbohrtem Stopfen stand mit einem Kohlensäureapparat, der luftfreie Kohlensäure lieferte, in Verbindung. Durch die zweite Bohrung ging ein Tropftrichter, und in der dritten Bohrung saß ein Gasableitungsrohr, das zu einem Azotometer führte. In das Kölbchen wurde nun die Kupferverbindung gebracht, und das Azotometer wurde mit 50 % Kalilauge gefüllt. Nachdem dann wie bei einer N-Bestimmung sämtliche Luft aus dem Apparate durch Kohlensäure verdrängt war, wurde durch den Tropftrichter langsam Salzsäure eingetropft und dadurch die Verbindung zersetzt. Hatte sich eine klare Lösung gebildet, so wurde schließlich noch erwärmt und durch einen weiteren Kohlensäurestrom alles Gas in das Azotometer getrieben. Dieser Apparat wurde später auch zu quantitativen Bestimmungen benutzt.

Im gleichen Apparate wurde unter gleichen Bedingungen Azetylenkupfer zersetzt und dadurch sehr reines Azetylen dargestellt.

Mit jedem dieser beiden Gasvolumen wurde in frisch bereiteter Kuprolösung ein Niederschlag dargestellt, der in je zwei Hälften geteilt wurde.

Mit der einen wurde eine Kupferbestimmung durchgeführt, die andere Hälfte wurde abgesaugt, im Vakuumexsikkator getrocknet und der Azetylengehalt im obigen Apparate bestimmt.

A. Kupferverbindung aus dem Anodengas:

I. 0,9237 g Substanz gaben 0,6248 g Cu;

B. Azetylenkupfer:

II. 0,7493 g Substanz gaben 0,5064 g Cu.

	Gefunden:	
	I.	II.
Cu-Verbindung des Anodengases Cu =	67,64	—
Azetylenkupfer Cu =	—	67,58

Bestimmung der Gasmengen aus den getrockneten Kupferverbindungen:

A. Kupferverbindung aus dem Anodengas:

I. 0,2436 g Substanz gaben 20,8 ccm Gas bei 22° u. 741 mm Druck.

B. Azetylenkupfer:

II. 0,1648 g Substanz gaben 14,1 ccm Gas bei 21° u. 741 mm Druck.

	Gefunden: I.	II.
Cu-Verbindung des Anodengases: Gas =	8,93	—
Azetylenkupfer: C_2H_2 =	—	8,97

Die letzten Analysen sowie die sonstigen Reaktionen beweisen also, daß der bei der Elektrolyse von Glutakonsäure gebildete Kohlenwasserstoff vollständig identisch ist mit

Azetylen.

Nachdem die Elektrolysierflüssigkeit einige Tage lang fortwährend unter Strom gestanden war, wurde sie dünnflüssig und farblos. Eine vorgenommene Analyse zeigte einen Sauerstoffgehalt von fast 100 %.

Die Lösung wurde nun sofort mehrmals ausgeäthert, der Äther getrocknet und abdestilliert. Es blieb nicht der geringste Rückstand.

Hierauf wurde stark angesäuert und nochmals ausgeäthert. Die Auszüge hinterließen nach dem Trocknen und Abdestillieren nur einen ganz minimalen Rückstand.

Der salzsaure Rückstand wurde am Wasserbad zur Trockne verdampft. Die zurückbleibende Kristallmasse erwies sich als rein anorganisch.

Die Glutakonsäure ist also vollständig zersetzt worden.

B. Elektrolyse der Citrakonsäure.

26 g Citrakonsäure wurden in 25 ccm Wasser gelöst, sodann allmählich 32 g Kaliumkarbonat zugegeben. Es bildete sich zunächst das anscheinend schwer lösliche saure Kaliumsalz, das sich bei weiterem Zusatz von Karbonat wieder auflöste. Dann wurden noch 8 g Kaliumkarbonat zugefügt und die Lösung am Wasserbad auf 60 ccm eingedampft.

Das entweichende Anodengas wurde ebenfalls in Mengen von je 100 ccm aufgefangen und analysiert.

Nr.	% CO_2	% O	% Rest	Nr.	% CO_2	% O	% Rest
1	27,8	12,8	59,4	6	47,2	13,5	39,3
2	27,6	14,0	58,4	7	56,6	8,1	35,3
3	33,4	11,0	55,6	8	55,2	8,0	36,8
4	29,2	13,6	57,2	9	57,8	7,2	35,0
5	43,2	10,4	46,4	10	58,6	7,8	33,6

Mit den unter „Rest" gesammelten Gasen wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

1. Es brannte mit hell leuchtender rußender Flamme.

2. Es erzeugte nach Kutscheroff beim Einleiten in alkalische Lösung von Quecksilberjodid in Jodkalium einen flockigen Niederschlag, der aus Alkohol in langen glänzenden Nadeln von knoblauchartigem Geruch kristallisierte.

3. Beim Einleiten in Sublimatlösung entstand ein dichter Niederschlag, der sich beim Erhitzen zusammenballte.

4. Von Kuprolösung wurde das Gas fast vollständig unter Bildung eines gelben Niederschlags absorbiert. Von 40,4 ccm wurden 38,6 ccm absorbiert. Der Rest brannte mit blaßblauer Flamme, also Wasserstoff. Sein Auftreten wird auf dieselbe Weise wie bei der Glutakonsäure zu erklären sein.

Nachdem durch diese Untersuchungen der an der Anode entstehende Kohlenwasserstoff als Allylen identifiziert war, wurde weiter elektrolysiert und das Anodengas durch Brom geleitet, bis dieses fast entfärbt war. Das überschüssige Brom wurde mit Soda weggenommen und die Lösung mehrmals ausgeäthert. Hiebei machte sich eine stark reizende Wirkung der Dämpfe auf die Augenschleimhaut bemerkbar, wie dies schon Oppenheim[1]) erwähnt hat.

Die ätherische Lösung wurde mit Kalziumchlorid getrocknet und abdestilliert, wobei ein schwach gelbgefärbtes Öl zurückblieb. Das Bromid wurde der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Nach Oppenheim soll das Tetrabromid bei 10 mm Druck zwischen 110 und 130° übergehen.

Es gingen auch hier bei 10 mm Druck bis zu 115° nur geringe Mengen, zwischen 116 und 119° die Hauptmenge über.

Das Bromid war eine farblose, ölige Flüssigkeit von deutlich kampherartigem Geruch.

[1]) Ann. 132, 124.

Die Analyse stimmte auf ein Tetrabromid.

0,3775 g Substanz gaben 0,7849 g AgBr.

Berechnet für $C_3H_4 \cdot Br_4$: Gefunden:
Br 88,89. 88,48.

C. Elektrolyse der Mesakonsäure.

26 g Mesakonsäure wurden mit 15 ccm Wasser übergossen und zu diesem Brei allmählich 32 g Kaliumkarbonat zugegeben. Bei weiterem Zusatz von 15 ccm Wasser löste sich alles beim Erwärmen am Wasserbad. Sodann wurden noch 8 g Kaliumkarbonat zugegeben. Beim Abkühlen schied sich mesakonsaures Kalium aus, so daß also die Lösung ihre Höchstkonzentration erreicht hatte.

Um Vergleiche anstellen zu können, wurde die gleiche Apparatur zur Elektrolyse von Citrakonsäure aufgestellt und nach Bedarf in Betrieb gesetzt.

Auch hier wurde das Anodengas in Portionen von je 100 ccm aufgefangen und analysiert.

Nr.	% CO_2	% O	% Rest
1	36,4	14,5	49,1
2	46,8	19,2	34,0
3	47,6	20,4	32,0
4	47,4	20,6	32,0
5	47,2	20,4	32,4
6	49,0	18,9	32,1

Zur Vergleichung wurden ebenfalls die unter „Rest“ verzeichneten Volumina den folgenden Reaktionen unterworfen:

1. Der Kohlenwasserstoff brannte mit hell leuchtender, rußender Flamme und hatte den typischen Geruch des Allylens.

2. Von 15,0 ccm wurden in der Kuprolösung 14,4 ccm unter kanariengelber Fällung absorbiert, der Rest brannte mit bläulicher kaum sichtbarer Flamme, also Wasserstoff. Sein Auftreten ist wie bei der Glutakonsäure zu erklären.

3. In alkalischer Quecksilberjodidjodkaliumlösung entstand ein flockiger Niederschlag, der aus Alkohol in langen glänzenden Nadeln kam, die denselben unangenehmen Geruch wie der mit dem Anodengas der Citrakonsäure erzeugte Niederschlag hatten.

Die Kupferverbindung ist sehr voluminös und verglimmt in trockenem Zustande lebhaft beim Erhitzen. Sie wurde in analoger Weise wie beim Azetylenkupfer analysiert.

Zugleich wurde mit dem Allylen aus der Citrakonsäure die Kupferverbindung dargestellt und die Analysen nebeneinander ausgeführt.

A. Kupferverbindung aus dem Anodengas der Mesakonsäure:
I. 0,0729 g Substanz gaben 0,0457 g Cu,
II. 0,0531 g Substanz gaben 0,0331 g Cu;

B. Kupferverbindung aus Allylen:
III. 0,1532 g Substanz gaben 0,0954 g Cu,
IV. 0,0868 g Substanz gaben 0,0543 g Cu.

		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
Kupferverbindung aus Mesakonsäure	Cu =	62,60	62,34	—	—
Allylenkupfer	Cu =	—	—	62,27	62,56.

Das weiterhin dargestellte Anodengas wurde in Brom geleitet, bis dieses entfärbt war. Dann wurde das gebildete Bromid genau so weiter behandelt wie bei der Citrakonsäure. Auch hier machte sich der die Augen reizende Geruch bemerkbar.

Bei der fraktionierten Destillation im Vakuum ging bei 10 mm Druck und zwischen 110 und 120° die Hauptmenge des Bromids über. Es wurde nochmals fraktioniert und diesmal bei 10 mm Druck die zwischen 117 und 119° übergehende Fraktion aufgefangen. Die Analyse stimmte auf ein Tetrabromid.

0,5559 g Substanz gaben 1,1580 g AgBr.

Berechnet für $C_3H_4Br_4$:	Gefunden:
Br = 88,89	88,64.

Durch die vorstehenden Analysen ist die Identität der Kupfer- und Bromverbindungen sowie der Gase, welche diese Verbindungen erzeugten, nachgewiesen.

D. Elektrolyse der Itakonsäure.

26 g Itakonsäure wurden in 25 ccm Wasser gelöst und in kleinen Portionen in eine Lösung von 32 g Kaliumkarbonat in 25 g Wasser gegeben. Sodann wurden der hellgelben Lösung

noch 8 g Kaliumkarbonat zugefügt und das Ganze filtriert. Von dem entweichenden Kathodengas wurden wie bei den vorhergehenden Analysen je 100 ccm aufgefangen und elektrolysiert.

Nr.	% CO_2	% O	% Rest
1	29,2	51,0	19,8
2	32,8	56,0	11,2
3	27,4	49,2	23,4
4	27,4	48,0	24,6
5	26,4	49,6	24,0

Der von 1—5 gesammelte „Rest“ brannte mit nicht leuchtender, blauer Flamme und wurde von Kuprolösung ohne Niederschlag zum größten Teil absorbiert. Der Rest brannte mit schwach bläulicher Flamme, also Wasserstoff.

Für die folgende Elektrolyse wurde eine stärkere Konzentration gewählt. Es wurden noch 40 g Kaliumkarbonat und 26 g Itakonsäure zugegeben.

Als Reaktionen auf etwa gebildetes Allylen wurden die charakteristischen Fällungen in alkalischer Merkurijodidjodkaliumlösung und Kuprolösung benutzt.

Nr.	% CO_2	% O	% Rest
6	73,4	22,1	4,5
7	62,8	31,0	6,2
8	56,6	34,8	8,6
9	52,0	35,8	12,2
10	50,0	32,8	17,2
11	45,4	27,4	27,2
12	41,0	22,4	36,6

Der von 6—12 gesammelte „Rest“ brannte mit sehr schwach leuchtender Flamme. Von Kuprolösung wurden von 81 ccm unter Bildung eines minimalen gelben Niederschlags 62 ccm absorbiert. Der Rest brannte mit blaßblauer Flamme. Das Gas bestand also aus einer Spur Allylen, Kohlenoxyd und Wasserstoff

Die Bildung des Allylens ist nach Aarland[1]) in der Weise zu erklären, daß sich etwas Itakonsäure durch die Einwirkung des Stromes in Citrakonsäure umgelagert hatte, die dann, ebenfalls elektrolysiert, Allylen bildete.

---

[1]) J. prakt. Chem. 6, 267.

Um nun zu konstatieren, ob bereits eine Umlagerung stattgefunden hätte, wurden 5 ccm der bereits elektrolysierten Lösung mit Salzsäure angesäuert, mehrmals ausgeäthert, der Auszug getrocknet und abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Benzol extrahiert und ergab nur eine ganz geringe Menge von rechteckigen Prismen, während Citrakonsäure aus Benzol in lanzettförmigen Blättchen kristallisierte.

Der Rückstand wurde nun aus Alkohol umkristallisiert und ergab durchaus gleichartige rechteckige Prismen.

Der gleiche Versuch wurde mit 5 ccm noch nicht elektrolysierter Flüssigkeit durchgeführt. Hier ergab der Benzolauszug die gleiche minimale Kristallmenge von derselben Form wie vorher, und ebenso war die Kristallform des Rückstandes aus Alkohol vollständig identisch mit der des vorhergehenden Rückstandes.

Somit ist nachgewiesen, daß durch den Alkalizusatz allein keine Umlagerung stattgefunden hatte. Ebenso war noch keine Umlagerung während der Elektrolyse eingetreten.

Nr.	% CO_2	% O	% Rest	Nr.	% CO_2	% O	% Rest
13	43,0	38,2	18,8	21	52,0	29,2	18,8
14	40,6	40,2	19,2	22	31,0	39,0	30,0
15	45,2	36.8	18,0	23	32,4	37,6	30,0
16	45,0	36,2	18,8	24	43,8	29,8	26,4
17	48,0	34,6	17,4	25	44,6	29,2	26,2
18	46,8	35,6	17,6	26	44,4	28,6	27,0
19	51,4	30,4	18,2	27	51,2	20,8	28,0
20	50,8	30,0	19,2				

Zwischen 21 und 22 wurden der Elektrolysierflüssigkeit 4 ccm entnommen und in der gleichen Weise wie vorher geprüft. Es ergaben sich jedoch nur einheitliche Itakonsäurekristalle.

13 ergab ein Gas, das mit schwach leuchtender Flamme brannte. Um nun das Allylen von eventuell gebildetem Allen zu trennen, wurde bei den 15 obigen Analysen das unter „Rest" stehende Gas noch in die Kuprolösung gegeben, wo es jedesmal bis auf 2—3 ccm unter Bildung eines minimalen gelben Niederschlags absorbiert wurde.

Hieraus wurde es wieder gesammelt und brannte mit sehr schwach leuchtender Flamme. Nach Demjanoff[1]) erzeugt Allen

[1]) J. prakt. Chem. 38, 202.

in Sublimatlösung einen Niederschlag. Hierin wurden von 33,4 ccm Gas 0,4 ccm unter Bildung einer schwachen Trübung, die auch nach dreitägigem Stehen keinen Niederschlag gab, absorbiert. Das in die Bürette zurückgefüllte Gas brannte mit kaum sichtbarer Flamme, es war also Wasserstoff.

Diese 0,4 ccm Gas, die als Allen anzusehen sind, stammen von 15 Analysen à 100 ccm und bedeuten also ca. 0,026 % Allen im Anodengas der Itakonsäure.

Bei den folgenden Analysen wurde kein Allen mehr erhalten, sondern nur Spuren von Allylen bei 28—32.

Nr.	% CO_2	% O	% Rest	Nr.	% CO_2	% O	% Rest
28	44,1	29,9	26,0	38	64,0	21,2	14,8
29	45,1	30,0	24,9	39	48,8	41,4	9,8
30	52,0	24,0	24,0	40	36,4	43,4	20,2
31	53,0	21,6	25,4	41	31,4	53,8	14,8
32	57,0	23,0	20,0	42	30,0	53,4	16,6
33	38,4	55,6	6,0	43	56,0	20,0	24,0
34	61,6	31,2	7,2	44	47,6	32,2	20,2
35	68,2	22,6	9,2	45	48,3	34,1	17,6
36	75,2	16,6	8,2	46	50,0	30,7	19,3
37	71,6	21,1	7,3	47	46,4	38,2	15,4

Der von 28—32 aufgesammelte Rest brannte mit ganz schwach leuchtender Flamme. Von 38,6 ccm wurden in der Kuprolösung 34,7 ccm absorbiert, der Rest brannte mit blaß bläulicher Flamme, also Wasserstoff.

33—42 ergaben ein Gas, das mit nichtleuchtender Flamme brannte. Von 11,2 ccm wurden 8,3 ccm in Kuprolösung absorbiert, der Rest war Wasserstoff.

Bei 43—47 wurde eine derartige Konzentration angewendet, daß das itakonsaure Kali bereits auskristallisierte. Die 5 Restvolumina wurden einzeln analysiert.

Nr.	Flamme	Vol.	In Kuprolösung absorbiert	Rest	Flamme
43	Nichtleuchtend	19,2	15,8	3,4	Nichtleuchtend
44	„	18,4	15,8	2,6	„
45	„	15,7	11,9	3,8	„
46	„	16,0	13,5	2.5	„
47	„	12,3	9,3	3,0	„

Das Anodengas bestand also bei den 5 letzten Analysen aus:

1. Kohlensäure ca. 50%,
2. Sauerstoff ca. 30%,
3. Kohlenoxyd ca. 17%,
4. Wasserstoff ca. 3%.

Die Resultate der elektrolytischen Zersetzung der 4 Isomeren Citra-, Mesa-, Ita- und Glutakonsäure

$CH_3 - C \cdot COOH = CH \cdot COOH$ Citrakonsäure,

$CH_3 - COOH \cdot C = CH \cdot COOH$ Mesakonsäure,

$CH_2 = C \cdot COOH - CH_2 \cdot COOH$ Itakonsäure,

$COOH - CH_2 - CH = CH - COOH$ Glutakonsäure,

können folgendermaßen zusammengefaßt werden: Citrakon- und Mesakonsäure bildeten Allylen.

Bei Itakonsäure wurde unter unseren Versuchsbedingungen in Übereinstimmung mit Béhal[1]) und im Gegensatz zu Aarland[2]) kein Allen nachgewiesen. Die Zersetzung erfolgte derart, daß überhaupt nur minimale Mengen eines brennbaren Kohlenwasserstoffes nachgewiesen werden konnten.

Glutakonsäure lieferte Azetylen. Wie diese Bildung zu erklären ist, müssen spätere Untersuchungen zeigen.

Vorstehende Experimentaluntersuchung wurde im chemischen Laboratorium der Universität Erlangen auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. F. Henrich ausgeführt.

Es sei mir gestattet, diesem meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle für die liebenswürdige Unterstützung, die er mir bei der Durchführung der Arbeit zuteil werden ließ, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

---

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. 1889, 367.

[2]) J. prakt. Chem. 7, 146.

Zur Erinnerung an Henri Moissan.

Von A. Gutbier.

In der Sitzung vom 19. November 1907 gehaltene Gedächtnisrede.

Reiche Ernte hat der Tod im Laufe des jetzt zu Rüste gehenden Jahres unter den hervorragenden Chemikern gehalten: Beilstein, Mendelejeff und Berthelot sind nicht mehr!

Und mitten in der Vollkraft seiner Jahre und von dem Höhepunkte seines Schaffens, eben erst ausgezeichnet mit dem Nobelpreise für Chemie, ist vorzeitig aus diesem Leben ein Mann abberufen worden, dessen Name weit über den engeren Kreis der Chemiker wohlbekannt und hochberühmt war: Henri Moissan ist am 20. Februar dieses Jahres den Folgen einer Blinddarmentzündung, die erst günstig zu verlaufen schien, erlegen!

„Die Geschichte eines Gelehrten ist die Geschichte dessen, was er gelehrt hat. Nur in wenigen Fällen berichtet sie von seltsam verwickelten Lebensschicksalen, von gewaltigen Begebnissen, welche die Phantasie mächtig bewegen. Je ernster ein Leben dem Dienste der Wissenschaft geweiht ist, um so einfacher gestaltet es sich in seinem äußeren Verlaufe."

Diese Worte August Wilhelm von Hofmanns, mit denen Otto Brunck[1]) seinen warm empfundenen Nachruf auf den deutschen Meister der anorganischen Chemie, Clemens Winkler, einleitet, passen in gleich vortrefflicher Weise auf das Leben Henri Moissans, des französischen Meisters der anorganischen Chemie.

Der äußere Lebensgang[2]) des Forschers ist mit wenigen Worten geschildert.

Ferdinand Marie Frédéric Henri Moissan wurde am 28. September 1852 als Sohn sehr einfacher Eltern zu Paris geboren. Der Vater bezog als Eisenbahnbeamter nur einen geringen Gehalt, und so war die Mutter, um drückende Sorgen abzu-



Henri Moissan



halten, darauf angewiesen, als Schneiderin Geld mitverdienen zu helfen.

Die Familie Moissan siedelte bald nach Meaux, der kleinen Hauptstadt des Arrondissement Meaux und der Brie Champenoise, über, und hier besuchte der junge Henri das Collège.

Wohl war der Knabe sehr aufgeweckt und wissensdurstig, aber den römischen und griechischen Klassikern konnte er, wie einst auch Justus Liebig[3]), keinen Geschmack abgewinnen; Naturwissenschaften und Mathematik, das waren die Fächer, die ihn begeisterten.

Und wie einst Justus Liebig, so finden wir auch Henri Moissan bald als Lehrling in einer Apotheke, und zwar in Paris, wieder; so konnte er, was ihm sonst der vorzeitig abgeschlossenen Schulbildung zufolge unmöglich gewesen wäre, Chemie studieren.

1872 bezog Moissan die Universität seiner Vaterstadt, um seine Studien am muséum d'histoire naturelle in dem rühmlichst bekannten Institute von Edmond Fremy zu beginnen. Dieses Institut bot, wie wir von unserem verdienten Geschichtsforscher auf dem Gebiete der Chemie, Ernst von Meyer[4]), erfahren, damals in Paris neben dem von Henri Sainte-Claire Deville geleiteten Laboratorium der école normale supérieure Studierenden die einzige Gelegenheit, chemischen Unterricht genießen zu können.

Von 1873 bis 1879 arbeitete Moissan in dem von Joseph Decaisne und P. P. Dehérain geleiteten Laboratorium, und unter Dehérains Leitung entstand die erste Experimentaluntersuchung des jungen Forschers, die ihm 1874 zur Erlangung des baccalauréat diente.

Nachdem Moissan sich 1877 die Würde eines licencié erworben hatte, promovierte er auf Grund einer von Henri Sainte-Claire Deville und Henri Debray inspirierten Arbeit 1880 zum docteur ès sciences.

Im Jahre 1879 war Moissan als maître de conférences et chef des travaux pratiques de chimie an der école supérieure de pharmacie, der er bis 1900 angehört hat, angestellt worden, und von 1879 bis 1880 war er zugleich als répétiteur de physique am institut agronomique tätig; im Jahre 1883 erfolgte seine Ernennung zum professeur agrégé und 1887 auf einstimmigen Vorschlag des conseil de l'école supérieure de pharmacie

diejenige zum professeur de la toxicologie an Stelle des verstorbenen Bouis. Bis 1899 hat Moissan als Professor der Toxikologie gewirkt und dann erst seine Stelle gegen den Lehrstuhl für anorganische Chemie ausgetauscht; nebenbei wurde er im Jahre 1895 zum Mitgliede des conseil d'hygiène und 1898 zum Mitgliede des comité consultatif des arts et des manufactures ernannt.

Im Jahre 1900 endlich trat er die Nachfolgeschaft Louis Troosts als professeur de chimie à la faculté des sciences an der Sorbonne an und hat in dieser Stellung bis zu seinem Tode eine glänzende Wirksamkeit entfaltet.

Beinahe 33 Jahre einer fast beispiellos emsigen Forschertätigkeit liegen vor uns, die wir das weit ausgedehnte Arbeitsgebiet Henri Moissans zu überblicken versuchen wollen: über 400 Originalabhandlungen[5]), mit dem Namen Moissan geziert, legen Zeugnis ab von der bewunderungswürdigen Schaffensfreude und Schaffenskraft dieses Mannes!

Zu der Zeit, da Moissan in Paris mit eigenen Untersuchungen auf anorganisch-chemischem Gebiete begann, hatte die organische Chemie die führende Rolle in unserer Wissenschaft übernommen; unter dem Genius Liebigs mächtig aufgeblüht und von einer Schar auserlesener Männer gepflegt, feierte die organische Chemie überall die größten Triumphe und trat somit naturgemäß auch an Deutschlands meisten Hochschulen in den Vordergrund.

Der Begründer der Strukturchemie, August Kekulé, lehrte seit 1865 in Bonn; in Berlin hatte im gleichen Jahre August Wilhelm Hofmann als Nachfolger Eilhard Mitscherlichs seine überaus ersprießliche Tätigkeit begonnen, und ebenfalls 1865 war Hermann Kolbe von Marburg nach Leipzig berufen worden, wo er mit größtem Erfolge wirkte.

Als am 18. April 1873 der größte Chemiker des 19. Jahrhunderts, Justus Liebig, in München seine Augen für immer schloß, konnte kein Zweifel darüber bestehen, daß sein Nachfolger nur unter den führenden organischen Chemikern zu suchen sei. Adolf Baeyer trat 1875 die Nachfolgeschaft Liebigs in München an, wo er noch heute zu unser aller Stolz und Freude in voller Frische des Geistes und des Körpers seine

überaus glänzende und ersprießliche Tätigkeit als Forscher und als Lehrer ausübt.

Vergegenwärtigen wir uns den erstaunlichen Aufschwung, den in den 70er Jahren des vorigen Jahrhunderts das Studium der Chemie aufweist! Die großartigen Errungenschaften der organischen Chemie, die nicht allein für die wissenschaftliche Erkenntnis, sondern auch für viele Zweige der angewandten Chemie, und besonders auch für die allgemeine Wohlfahrt von größter Bedeutung sind, zwingen an den Hochschulen dazu, unserer Wissenschaft neue, der gewaltigen Entwicklung entsprechende Pflegestätten zu errichten. Aller Orten werden in Deutschland chemische Laboratorien erbaut, die zum Teil heute noch vorbildlich sind, und in ihnen wird vorwiegend und mit ausgezeichnetem Erfolge das Studium der organischen Chemie gepflegt; aus der jüngeren Generation wachsen tatkräftige Mitarbeiter heran, und eine hervorragende organisch-chemische Experimentaluntersuchung nach der anderen wird an deutschen Hochschulen ausgeführt.

Gerade das erste Jahrzehnt nach Liebigs Tode ist reich an glänzenden Entdeckungen auf dem Gebiete der organischen Synthese. Welch ein gewaltiger Unterschied im Jahre 1878: Emil und Otto Fischer verkünden, daß Rosanilinfarbstoffe Triphenylmethanderivate sind, und Adolf Baeyer teilt die Synthese des Indigofarbstoffes mit, — Henri Moissan dagegen publiziert eine bescheidene Arbeit über zwei allotropische Modifikationen des Magneteisens!

Erinnern wir uns noch, daß in allen Kulturstaaten die mächtig aufstrebende chemische Industrie sich mit größtem wirtschaftlichen Erfolge die bewundernswerten Untersuchungen von Männern wie August Wilhelm Hofmann, Adolf Baeyer, Peter Griess, Emil und Otto Fischer und vielen Anderen zu Nutze machte: wer hätte es wohl damals einem jungen, für unsere Wissenschaft begeisterten Chemiker verdacht, daß er seine Interessen ausschließlich der organischen Chemie widmete?[6])

Eine kleine Schar von Chemikern aber, und unter ihnen besonders Robert Wilhelm Bunsen in Heidelberg, Clemens Winkler in Freiberg, Carl Friedrich Rammelsberg in Berlin, Walther Hempel in Dresden, Karl Seubert in Tübingen, sorgten dafür, daß der älteste Zweig unserer Wissen-

schaft, die anorganische Chemie, auch in Deutschland neben der immer mächtiger sich ausbreitenden Kohlenstoffchemie nicht völlig verkümmerte, sondern lebenskräftig blieb.

Abseits von den neu erschlossenen Bahnen, auf denen die Entdeckungen winkten, sind diese Männer ihre Wege gewandelt und haben die von der jüngeren Schwester zurückgedrängte und überstrahlte Mineralchemie und die chemische Analyse gepflegt und gefördert. Nur wenige von den Jüngeren fanden an Universitäten und technischen Hochschulen die ihnen gebührende Anerkennung und einen befriedigenden Wirkungskreis; die meisten wurden von einer wissenschaftlichen Lautbahn durch die ungünstigen Aussichten, die sie damals dem Anorganiker bot, abgezogen.

So stand es in den 70er und 80er Jahren des verflossenen Jahrhunderts in Deutschland, und ähnlich lagen die Verhältnisse in Frankreich und besonders in Paris. Man braucht sich nur daran zu erinnern, daß hier noch Jean Baptiste Dumas und Adolph Wurtz, Justus Liebigs großer Schüler, wirkten, denen die organische Chemie so viele bahnbrechende Arbeiten verdankt, und daß 1875 der uns nun auch in diesem Jahre entrissene Marcellin Berthelot sein berühmtes Werk „La synthèse chimique" hatte erscheinen lassen.

Und neben diesen berühmten Förderern der organischen Chemie gab es auch hier nur noch einige wenige Anorganiker, die, wie Henri Sainte-Claire Deville, in der Lage waren, selbständig Schüler auszubilden.

Wie man in Frankreich zu jener Zeit über das Studium der anorganischen Chemie dachte, hat Moissan später selbst mit wenigen Worten überzeugend geschildert, als er der Académie des Sciences den ersten Teil seines „Traité de chimie minérale" mit folgenden Worten übergibt:

„Lorsque nous avons commencé l'étude de la Chimie minérale, il y a une trentaine d'années environ, nous entendions répéter de toutes côtés que cette partie de la Science était épuisée, et que, après Humphry Davy, Gay-Lussac, Berzélius, Dumas, Mitscherlich, Bunsen, Marignac, Stas, Deville et bien d'autres, il ne restait rien à trouver. Il semblait que, après de tels maîtres, il n'y eut plus qu'à glaner. Nous avons toujours pensé qu'il etait dangereux d'être prophète sur ce sujet, et que la Chimie

minérale, par le grand nombre des éléments qu'elle embrasse, comporte sans cesse de nouvelles comparaisons qui conduisent à de nouvelles recherches."

„*Il semblait que, après de tels maîtres, il n'y eut plus qu'à glaner.*" Das also war der Eindruck, den der junge Student von der anorganischen Chemie empfing: Nachlese halten, das war alles, was sie ihrem Jünger zu bieten schien. Man darf wohl sagen, es gehörte Mut dazu, sich zu jener Zeit der anorganischen Chemie zu widmen; wir können es Moissan nicht genug danken, daß er diesen Mut besaß und, allein seiner Neigung folgend, sich der kleinen Schar der Anorganiker zugesellt hat.

Und nun das Jahr 1886 — da haben wir ein ganz anderes Bild vor uns. Es ist, als ob wir an einem Wendepunkt ständen: Clemens Winkler entdeckt das Germanium, und Henri Moissan isoliert das Fluor!

Wie groß das Verdienst und der Ruhm dieser Entdeckungen, und doch, wie gering vorläufig noch die Wirkung!

Erst der Mitwirkung der sich mächtig entfaltenden physikalischen Chemie, erst dem kraftvollen Auftreten von Männern wie Jakobus Hendrikus van't Hoff, Svante Arrhenius, Wilhelm Ostwald, Walther Nernst, Max Le Blanc, Fritz Foerster, Georg Bredig und Anderen, weiterhin dem genialen Alfred Werner und schließlich dem unvergleichlichen Experimentator Henri Moissan haben wir es zu danken, daß wir heute auch in Deutschland wieder eine der organischen Chemie als vollkommen gleichberechtigt anerkannte anorganische Chemie haben.

Doch genug hiervon; es ist nicht der Zweck dieser Zeilen, eine Geschichte der Entwickelung der anorganischen Chemie in Deutschland zu geben.

1877 ist es. Henri Moissan legt der Académie des Sciences die Resultate seiner ersten selbständigen Untersuchung „Études sur les oxydes de fer", deren Fortsetzung bald folgt, vor.

Wie wir aus dem von echter Freundschaft und aufrichtiger Bewunderung getragenen Nachrufe, den der Präsident der Académie des Sciences, A. Chauveau, dem entschlafenen confrère Henri Moissan in der Sitzung vom 2. Dezember 1907 gewidmet hat[7]), wissen, hatte P. P. Dehérain Freunden gegenüber seinem

jungen Mitarbeiter schon in der Zeit des gemeinsamen Schaffens eine große Zukunft prophezeit und ihm ein günstiges Horoskop gestellt, doch die ersten Arbeiten, die der junge Anorganiker veröffentlicht, erregen nicht das geringste Aufsehen. Moissan ist noch ganz im Banne der alten Schule, von der er aber die Gründlichkeit, durch die immer seine Arbeiten ausgezeichnet sind, erlernt.

Vorsichtig tastet der junge Forscher weiter. Er stellt zahlreiche Experimente an, die teils zu Resultaten führen und veröffentlicht werden können, teils resultatlos verlaufen. Er wird immer kühner in der Wahl seiner Versuchsbedingungen; kostbare Platinapparate achtet er nicht höher als einfache Glassachen, und die Folge davon ist, daß Debrays préparateur[8]), der vielleicht seines Amtes in gar zu strenger Weise gewaltet hat, immer weniger von Moissan entzückt wird, und es schließlich durchsetzt, daß „dieser Moissan, der uns ja nur alle Platingefäße ruiniert und doch nichts leistet" bei Debray, der dem jungen Chemiker jeder Zeit so großes Wohlwollen entgegengebracht hatte, in Ungnade fällt.

In seiner Not wendet Moissan sich an Friedel, und dieser überläßt dem jungen Forscher seinen Hörsaal. Hier arbeitet Moissan unbeirrt weiter. Er läßt sich nicht entmutigen, und die für seine Untersuchungen notwendigen Apparate schafft er sich, da sie ihm vom Laboratorium nicht geliefert werden können, einfach aus eigenen Mitteln an.

Nach und nach macht Moissan sich ganz frei von den alten Versuchsbedingungen, und in dem Augenblicke, in welchem er eigene Wege zu gehen gelernt hat, dokumentiert sich sein Genie in der Isolierung des Fluors!

Als er am 26. Juni 1886 ein Gas (das Fluor) isoliert, in dem Silicium Feuer fängt, da schlägt der Wind um, und Debray sagt zu seinem préparateur: „Hätten Sie doch Herrn Moissan alles gegeben, was er von Ihnen verlangte; er macht die schönsten Sachen, wissen Sie!"

Mit größtem Interesse hatte, wie immer, die Académie des Sciences auch die Experimentaluntersuchungen Moissans verfolgt, und mit berechtigtem Staunen vernahm sie die Kunde, daß dem jungen professeur agrégé das gelungen sei, was das Genie eines Humphry Davy nicht zu verwirklichen vermocht hatte.

Wie bei derartig phänomenalen Entdeckungen üblich, wird bestimmt, daß eine Kommission, deren Mitglieder Moissan selbst auswählen darf, sich durch Augenschein von der Richtigkeit der Angaben zu überzeugen hat.

Vor Zeugen hatte Moissan das Fluor isolieren und einige charakteristische Eigenschaften des Elementes ergründen können: da naht die Kommission, Moissan setzt seinen Versuch in Gang, — aber, o Wunder, die Isolierung des Fluors gelingt nicht!

Ratlos steht Moissan vor seinen Richtern und erbittet sich kurze Bedenkzeit, um den Grund dieses unerwarteten Mißerfolges auffinden zu können. Jetzt sofort fieberhafte, rastlose Tätigkeit; alle Versuche werden wiederholt; dann noch einmal die Bedingungen, unter denen zum ersten Male die Entwickelung des neuen Gases beobachtet worden war: nun kann die Kommission wieder eingeladen werden und sich von der Richtigkeit aller Angaben überzeugen, denn Moissan hat gefunden, daß es eine kleine Menge von Kaliumfluorhydrat war, die bei seinen ersten Versuchen die Flußsäure leitend gemacht und die Abscheidung des Fluors ermöglicht hatte[9]).

A. Chauveau[10]) schildert diese Ereignisse sehr anschaulich mit folgenden Worten:

„Dans les annales de la Science, on rencontre peu de sujets offrant plus d'intérêt que l'isolement du fluor. Si elle était racontée très simplement dans tous ses détails, par un narrateur de métier, l'histoire véridique de cet isolement exercerait autant d'attrait, qu'un beau roman. On y trouve tous les éléments avec lesquels se constitue le succès des œuvres d'imagination. Le dramatique coup de théatre n'y manque même pas: une dure déception survenant à l'improviste dans les plus émotionnantes circonstances et donnant au triomphe final, à la conquête définitive du fluor libre, un grand surcroît d'éclat.

„On sait comment la préparation de ce corps, après avoir été complètement réussie par Moissan, échoua misérablement, quand il voulut la réaliser devant la Commission chargée par notre Académie de contrôler l'expérience. Le courant électrolysant refusa absolument de s'établir devant les juges que Moissan s'était choisi. On était ramené aux insuccèes de Frémy, qui avait tenté le premier l'électrolyse de l'acide fluorhydrique.

„*L'annonce du succès de Moissan avait été sensationnelle. Son échec fit plus de bruit encore. Il eût peut-être découragé tout autre que Moissan. Sur son solide esprit, cette déconvenue n'exerça pas la moindre influence. Comme tout expérimentateur sûr de sa méthode et de sa technique, Moissan savait trop bien qu'un fait obtenu une première fois doit s'obtenir constamment si les conditions expérimentales restent identiquement les mêmes. Évidemment, dans la circonstance, les conditions de la seconde expérience n'étaient pas celles de la première. En quoi différaient-elles? Moissan le recherche et acquiert rapidement la preuve que, dans la première expérience, l'acide fluorhydrique liquide avait été rendu conducteur du courant électrique par la présence d'une trace du sel, le fluorure de sodium, qui avait servi à sa préparation.*

„*Ce sel jouit nécessairement de la conductibilité électrolytique démontrée dans ses analogues et si bien utilisée par la génie de H. Davy. Mais il est impossible de faire servir ce fluorure de sodium à la préparation du fluor; ce dernier rencontre toujours à l'électrode positive les autres corps qui y sont transportés en même temps que lui et avec lesquels il peut, grâce à son exceptionnelle puissance d'affinité, s'unir instantanément.*

„*Heureusement, que Moissan s'est aperçu que, dissous en très petite quantité dans l'acide fluorhydrique liquide, le fluorure de sodium peut entraîner son dissolvant dans son mouvement de décomposition. Cette constatation, d'abord purement empirique, s'est expliquée ensuite de la plus heureuse manière quand la Physique moléculaire se fut enrichie des notions si intéressantes que nous possédons maintenant sur les ions et l'ionisation.*

„*Voilà donc définitivement établies les conditions matérielles fondamentales de l'isolement du fluor. Il reste encore à vaincre les énormes difficultés que la prodigieuse activité chimique du fluor libre peut susciter à sa préparation. Moissan sait les supprimer toutes, et il fait de cette préparation une opération courante de laboratoire, capable d'être transformée en une fabrication industrielle.*“

„Die Untersuchung eines neuen Elementes ist stets außerordentlich fesselnd.

„Hier handelte es sich zudem um ein Element mit einer ganz ausnahmsweise großen chemischen Aktivität und Ver-

bindungsenergie, so daß, wie es leicht begreiflich ist, die Freude an der Erforschung desselben noch gesteigert wurde[11]).“

An der Freude, die Moissan bei der Erforschung der Eigenschaften des Fluors beseelt, läßt er uns teilnehmen. Schlag auf Schlag folgen die bewunderungswürdigen Untersuchungen, von denen eine jede den Stempel der Originalität trägt.

Zahlreiche, gründliche Arbeiten über das Fluor und seine Verbindungen, auf die Moissan nach längerer Pause später wieder zurückkommt, werden ausgeführt und ein neues, sehr einfaches Verfahren zur Darstellung des Elementes wird ausgearbeitet.

Neben dem Fluor wird Bor zum ersten Male im amorphen Zustande chemisch rein dargestellt, neue Verbindungen dieses Elementes werden entdeckt, und dann wird die Chemie der hohen Temperaturen geschaffen. Mit Hilfe des elektrischen Ofens werden Elemente isoliert, die man früher nicht für darstellbar hielt, zahlreiche neue Körperklassen werden aufgefunden und unter Moissans Händen verwandelt sich amorpher Kohlenstoff in Diamant. Dann folgen die klassischen Untersuchungen über das Calcium und seine Verbindungen und über die Metallhydride, dann die Versuche zur Isolierung des Ammoniums, und immer findet Moissan noch Zeit genug, sich auch noch mit anderen wichtigen Fragen zu beschäftigen.

Es ist nicht möglich, in kurzen Worten das zusammenzufassen, was Moissan alles geleistet hat!

„Diese anorganische Chemie, die man erschöpft glaubte, sie ist erst im Aufgehen!“[12])

Es gewährt einen ganz außerordentlich großen Genuß, die Arbeiten Henri Moissans zu lesen.

Die kurzen Mitteilungen in den Comptes rendus hebdomadaires de l'Académie des Sciences und in dem Bulletin de la société chimique de Paris, in denen er der Académie oder der société chimique die Resultate seiner Untersuchungen anzuzeigen pflegt, sind sehr präcis und klar, die zusammenfassenden Abhandlungen in dem Annales de Chimie et de Physique, in deren Redaktion Moissan 1896 eintrat[13]), aber ausführlich gehalten und formvollendet abgefaßt. Mit derselben Liebe und Freudigkeit, mit welcher der Meister des Stils, August Wilhelm

von Hofmann die Resultate seiner Experimentaluntersuchungen mitteilte, hat Henri Moissan seine zusammenfassenden Abhandlungen und seine Bücher geschrieben.

Alle, die das „bittere Vergnügen der Forschung“ [14]) kennen, erleben mit Moissan, dank seiner vortrefflichen Schilderungen all' die Stunden harter, aber köstlicher Arbeit des Forschers und freuen sich neidlos mit ihm der gewonnenen, so herrlichen Resultate!

Jugendarbeiten.

Zum ersten Male begegnen wir dem Namen Moissan in der chemischen Literatur im Jahre 1874. Der junge Forscher publiziert mit seinem Lehrer P. P. Dehérain die Resultate seiner Versuche über die Absorption von Sauerstoff und die Abgabe von Kohlendioxyd durch im Dunkeln aufbewahrte Blätter [15]).

Nachdem zuerst die schon bekannte Tatsache bestätigt worden ist, daß grüne Blätter im Dunkeln Sauerstoff aufnehmen und Kohlendioxyd abgeben und daß die Kohlendioxydentwicklung mit steigender Temperatur wächst, wird gezeigt, daß die von den Blättern im Dunkeln abgegebene Menge Kohlendioxyd mit der von kaltblütigen Tieren durch die Atmung ausgeschiedenen verglichen werden kann. Es wird bewiesen, daß besonders das bei niederer Temperatur und im Dunkeln entwickelte Volumen Kohlendioxyd geringer ist als dasjenige des aufgenommenen Sauerstoffs, woraus der Schluß gezogen wird, daß ein Teil des aufgenommenen Sauerstoffs zur Bildung von Oxalsäure und anderen Pflanzensäuren verwendet wird. Endlich wird gezeigt, daß die Blätter auch dann noch fortfahren, Kohlendioxyd zu entwickeln, wenn die sie umgebende Atmosphäre keinen Sauerstoff mehr enthält.

— —

Daß einem Experimentator wie Moissan Untersuchungen dieser Art nicht besonders zusagen konnten, ist begreiflich; mit großem Eifer tritt er denn jetzt auch sofort an rein chemische, präparative Arbeiten heran.

Auf Veranlassung von Sainte-Claire Deville und Debray setzt Moissan die Untersuchungen von Magnus [16]),

Malaguti[17]), Debray[18]), Sainte-Claire Deville[19]), Troost und Hautefeuille[20]) und anderen über das Eisen und seine Oxyde fort, wendet aber sein Interesse gleichzeitig auch den Metallen Chrom, Mangan, Kobalt und Nickel zu.

Scheinbar recht einfache Versuche sind es, mit denen uns der junge Forscher in den Jahren 1877 bis 1884 bekannt macht[21]), und doch wie sorgfältig ist jedes einzelne Experiment durchgeführt.

Reines Ferrioxyd wird bei verschiedenen Temperaturen und verschieden lange im Wasserstoff- und im Kohlenoxydstrome erhitzt; es zeigt sich, daß beide Gase in gleicher Weise einwirken, und daß man dieselben Resultate erhält, wenn man an Stelle der Temperatur die Zeitdauer des Versuchs ändert.

Bei 350° wird Ferroferrioxyd, bei 500° Ferrooxyd und zwischen 500° und 800° metallisches Eisen gebildet; letzteres besaß, so oft man auch den Versuch wiederholte, niemals pyrophorische Eigenschaften, und das von Magnus beschriebene pyrophorische Eisen wird als ein Gemenge von Ferroferrioxyd, Ferrooxyd und reduziertem Eisen erkannt. Reines pyrophorisches Eisen erhält Moissan aber auf dem zweiten, soeben angegebenen Wege, nämlich dadurch, daß er Ferrioxyd 96 Stunden lang im Wasserstoffstrome auf 440° erhitzt; das so gewonnene Produkt entspricht in allen seinen Eigenschaften demjenigen, welches Schönbein[22]) und Joule[23]) durch Destillation von Eisenamalgam bei einer 350° nur wenig übersteigenden Temperatur zuerst dargestellt hatten.

Moissan entdeckt je zwei allotropische Modifikationen des Magneteisens und des Ferrooxydes, die, bei verschieden hohen Temperaturen dargestellt, sich durch ihr Verhalten gegen Sauerstoff und Salpetersäure scharf unterscheiden. So wird z. B. das bei 350° durch Reduktion erhaltene Ferroferrioxyd von konzentrierter Salpetersäure sehr leicht angegriffen und verwandelt sich beim Erhitzen in einer Platinschale in Ferrioxyd; das bei hoher Temperatur und bei Gegenwart von Luft aus Ferrioxyd erhaltene Produkt dagegen wird auch von konzentrierter, siedender Salpetersäure kaum angegriffen und beim Erhitzen nicht verändert.

Endlich vergleicht der junge Forscher das von ihm dargestellte chemisch reine Eisen, das er als ein äußerst feines,

stahlgraugefärbtes Pulver erhält, mit den käuflichen Präparaten, deren Verunreinigungen er nachweist und bestimmt.

Gleiche Versuche werden nun auch mit den Oxyden von Mangan, Nickel, Kobalt und Chrom angestellt, wobei sich folgendes ergibt.

Erhitzt man Mangandioxyd in einer Atmosphäre von Wasserstoff rasch auf 280°, so wird es mit einem Schlage und unter Erglühen ausschließlich zu Manganooxyd reduziert; läßt man dagegen die Temperatur langsam ansteigen, so bemerkt man den Beginn der Reduktion schon bei 230°, und bei dieser Temperatur bildet sich Manganioxyd als tief braungefärbtes Pulver. Bei etwas höherer Temperatur entsteht Manganomanganioxyd, aber das so erhaltene Produkt unterscheidet sich wieder von dem nach dem gewöhnlichen Verfahren bei hoher Temperatur dargestellten, denn es geht beim mäßigen Erhitzen in einer Platinschale an der Luft in Manganioxyd über. Beim Erhitzen im reinen und trockenen Wasserstoffstrome auf 260° verwandelt es sich in das grüngefärbte Manganooxyd, das sich an der Luft unter Wärmeentwicklung sofort grau färbt, bei 100° noch mehr Sauerstoff aufnimmt und bei 140° pyrophorische Eigenschaften erhält; dann erglüht es an der Luft und verwandelt sich in das rotgefärbte Manganomanganioxyd.

Nun erschien es interessant, nachzuweisen, ob es möglich sei, pyrophorisches Mangan zu erhalten. Moissan stellt also Manganamalgam dar, indem er eine konzentrierte Lösung von Manganochlorid unter Anwendung einer Quecksilberkathode durch den elektrischen Strom zersetzt.

Zum ersten Male sehen wir den Forscher mit dem Strome arbeiten, der ihn später zu so glänzenden Entdeckungen führen sollte!

Das Amalgam wird in nadelförmigen Kristallen erhalten und liefert beim Erhitzen im Wasserstoffstrome metallisches, äußerst leicht oxydierbares Mangan; aber nur, wenn bei der Darstellung die Temperatur des siedenden Quecksilbers möglichst wenig überschritten wird, ist das Metall mit pyrophorischen Eigenschaften begabt.

Die Reduktion des Nickelioxyds beginnt schon bei niederer Temperatur; bei 190° entsteht zunächst ein graugefärbtes Pulver, dessen Zusammensetzung sich der Formel Ni_3O_4 nähert, und

bei etwas höherer Temperatur wird Nickelooxyd als grünlichgelbgefärbtes Pulver erhalten.

Letzteres wird von Moissan eingehend untersucht. Das Verhalten gegen Sauerstoff und gegen Wasserstoff wird als besonders charakteristisch erkannt. Das Oxyd nimmt an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff auf und wird grau; beim Erhitzen an der Luft auf 350° bis 440° oxydiert es sich noch höher und nimmt eine schwarze Farbe an; aber bei weiterem Erhitzen auf 600° verwandelt sich dieses Produkt wieder in das ursprüngliche Nickelooxyd. Bei einer 200° nicht überschreitenden Temperatur ist es in einer Wasserstoffatmosphäre beständig, bei 230° bis 240° jedoch färbt es sich schwarz und verwandelt sich in pyrophorisches Nickel, welch' letzteres an der Luft zum größten Teile zu schwarzem Nickelioxyd verbrennt.

Das Nickelamalgam wird sowohl durch die Einwirkung von Natriumamalgam auf Nickelochlorid, als auch auf dem oben beschriebenen elektrolytischen Wege als teigige Masse erhalten, die beim vorsichtigen Erhitzen im Wasserstoffstrome grauschwarzgefärbtes, mehr oder weniger zusammengeballtes, aber niemals pyrophorisches Nickel liefert.

Kobaltioxyd wird bei fast derselben Temperatur reduziert wie die entsprechende Nickelverbindung, nämlich bei 190° bis 200°; das entstehende Kobaltooxyd stellt ein dunkelgefärbtes Pulver dar, welches beim gelinden Erhitzen an der Luft zunächst in Kobaltioxyd und dann bei höherer Temperatur in Kobaltokobaltioxyd übergeht, sich aber bei noch stärkerem Erhitzen vor dem Gebläse wieder in Kobaltooxyd zurückverwandelt. Bei 250° liefert Kobaltioxyd im Wasserstoffstrome pyrophorisches Kobalt, bei 700° das Metall ohne diese Eigenschaft.

Kobaltamalgam, durch Elektrolyse gewonnen, geht beim Erhitzen im Wasserstoffstrome niemals in pyrophorisches Cobalt über.

Chromioxyd wird durch Wasserstoff oder Kohlenoxyd bei den höchsten erreichbaren Temperaturen nicht angegriffen, doch existiert es, wie Moissans Versuche lehren, ebenfalls in zwei verschiedenen Modifikationen. Erhitzt man nämlich Chromihydroxyd in einem indifferenten Gasstrome, trockenem Stickstoff oder Kohlendioxyd, sehr stark, so geht es unter Erglühen in wasser-

freies Chromioxyd über, das nunmehr weder von Säuren, noch von Halogenen u. s. w. verändert wird.

Anders verhält sich das wasserfreie Chromioxyd, dss man durch Entwässern von Chromihydroxyd in einem indifferenten Gasstrome bei dunkler Rotglut erhält.

Durch Erhitzen dieses Produktes im trockenen Schwefelwasserstoffstrome auf 440° wird Chromisulfid, Cr_2S_3, gewonnen und als identisch mit dem beim Glühen von Chromichlorid im Schwefelwasserstoffstrome erhaltenen Sulfide erkannt. Das neue Produkt stellt ein grauschwarzgefärbtes Pulver dar, das durch Säuren ziemlich schwer angegriffen und durch starkes Glühen im Wasserstoffstrome in Chromosulfid, CrS, ein schwarzes, leicht zu Chromioxyd verglimmendes Pulver übergeführt wird.

In analoger Weise wird durch Erhitzen des nicht geglühten Chromioxydes im mittels Wasserstoff oder Stickstoff zugeführten Selendampfe, oder von nicht geglühtem Chromioxyd bezw. von Chromichlorid im Selenwasserstoffstrome Chromiselenid, als kastanienbraungefärbtes Pulver erhalten und durch Glühen im Wasserstoffstrome in das schwarze, pulverförmige Chromoselenid verwandelt.

Nachdem die Eigenschaften dieser neuen Produkte eingehend studiert worden sind, läßt Moissan auf die reaktionsfähige Modifikation des Chromioxydes bei 440° Sauerstoff einwirken und kommt so zu dem graugefärbten Chromdioxyd, CrO_2, einem Produkte, das mit Salzsäure Chlor entwickelt, sich aber schon beim Erhitzen wieder in Chromioxyd zurückverwandelt.

Von ganz besonderem Interesse war die Einwirkung der Halogene auf Chromioxyd. Sofort angestellte Versuche lehren, daß stark erhitztes Chromioxyd bei der Temperatur des siedenden Schwefels (440°) von Chlor nicht angegriffen wird. Erhitzt man dagegen Chromihydroxyd in einem trockenen Chlorstrome nach und nach auf 440°, so entwickeln sich zunächst Wasserdämpfe und nahe bei 440° treten die roten Dämpfe von Chromylchlorid auf; ebenso verhält sich das nicht geglühte Chromioxyd gegen feuchtes Chlor.

Den Grund für diese interessanten Reaktionen findet Moissan darin, daß das Chromioxyd bei 440° noch 5 bis 10 % Wasser enthält, und daß es der aus dem Wasserdampfe durch die Einwirkung des Chlors gebildete Sauerstoff ist, der die Bildung des Chromylchlorids verursacht.

Unter den gleichen Bedingungen wirkt auch Bromdampf auf Chromioxyd ein.

Nun wird auch Chromamalgam dargestellt und durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Chromochlorid, -bromid oder -jodid als flüssige, an trockener Luft langsam, bei Gegenwart von Feuchtigkeit aber rasch zersetzbare Masse erhalten. Im Wasserstoffstrome über 350° erhitzt, verwandelt sich das Produkt in amorphes schwarzes Chrom, das zwar erst beim Erhitzen in grüngefärbtes Chromioxyd übergeht, aber doch weit leichter oxydierbar ist als dasjenige, welches Sainte-Claire Deville[24]) bei der Reduktion von Chromioxyd durch Kohle erhalten hatte.

Die Betrachtungen, die Moissan im Anschlusse an diese Untersuchungen über die Klassifikation der Metalle der Eisengruppe anstellt, führen ihn zu der Annahme, daß die natürliche Reihenfolge Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel sein müsse.

Die Untersuchung über die Chromselenide gab übrigens den Anlaß, daß Moissan in Gemeinschaft mit A. Etard eine neue Methode zur Darstellung von Selenwasserstoff, die sich auch zur Bereitung von Jodwasserstoff eignet, ausarbeitet[25]). Wird Selen mit Kolophonium gemischt erhitzt, so entwickelt sich ein gleichmäßiger Strom von Selenwasserstoff, den man zur Reinigung nur noch durch eine mit Schwefelsäure gefüllte Waschflasche und ein Asbest enthaltendes Rohr hindurchzuleiten braucht. In ähnlicher Weise läßt sich durch Erhitzen von Jod mit Kolophonium reiner Jodwasserstoff gewinnen.

Mit den obigen Mitteilungen hatte Moissan seine Untersuchungen über das Chrom noch keineswegs abgeschlossen; im Gegenteil, die von ihm erhaltenen interessanten Resultate ermuntern den jungen Forscher zur Fortsetzung seiner Studien.

Zunächst werden die Versuche von Moberg[26]) und von Peligot[27]) fortgesetzt und Chromosalze dargestellt. Moissan erhält die wasserfreien Chromohalogenide, $CrCl_2$, $CrBr_2$ und CrJ_2, teils durch Einwirkung von Halogenwasserstoff auf rotglühendes Chrom, teils durch Erhitzen von Chromihalogeniden im reinen und trockenen Wasserstoffstrome, oder durch Glühen derselben Produkte im Dampfe des betreffenden Ammoniumhalogenides als weiße Produkte, die sich in Wasser bei Luftabschluß mit prächtig blauer Farbe lösen, und sich als

Reduktionsmittel erweisen. Die Hydrate der Chromohalogenide dagegen, gewonnen durch Reduktion von sauren Chromihalogenidlösungen mit Zink, sind gefärbt; das ausführlich beschriebene Chromochloridhydrat, $CrCl_2$, 6 H_2O, z. B. bildet blaugefärbte Prismen.

Chromosulfat, $CrSO_4$, 7 H_2O, bereitet Moissan aus dem entsprechenden Acetat durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure; das Salz bildet schön blaugefärbte, dem Magnesiumsulfat isomorphe Kristalle, die außerordentlich begierig Sauerstoff aufnehmen und sich mit Stickoxyd braun färben. Wird das Acetat nicht mit verdünnter, sondern mit konzentrierter Schwefelsäure zersetzt, so scheidet sich ein wasserärmeres Chromosulfat, $CrSO_4$, H_2O, in schönen weißen Kristallen aus, die viel luftbeständiger sind als die vorher beschriebenen, sich aber unter dem Einflusse der geringsten Menge von Wasser wieder in das blaugefärbte Heptahydrat verwandeln.

Durch doppelte Umsetzung gewinnt Moissan aus dem Chlorid oder aus dem Sulfat mittels Natriumkarbonat, -phosphat oder -acetat die entsprechenden Chromosalze und aus dem Acetat durch Einwirkung von Oxalsäure noch das Chromooxalat.

Alle diese Salze werden nun nach allen Richtungen untersucht. Es zeigt sich, daß ihre wässrigen Lösungen sauer reagieren und einen zusammenziehenden Geschmack besitzen; alle Salze wirken als starke Reduktionsmittel und nähern sich in ihren Eigenschaften den Ferrosalzen. Chrom und Eisen zeigen also in ihren Verbindungen die größten Analogien.

Durch diese Befunde wird Moissan dazu bewogen, die komplexen Chromocyanide, von denen ein Kaliumsalz von Berzelius[28]) sowie von Fresenius und Haidlen[29]) und von Descamps[30]) als eine blau- bezw. gelbgefärbte Verbindung beschrieben worden war, eingehender zu studieren und mit den Ferrocyaniden zu vergleichen.

Moissan gewinnt Kaliumchromocyanid, $K_4Cr(CN)_6$, auf verschiedene Art und Weise, durch Einwirkung von Kaliumcyanid auf Chromocyanid, durch Erhitzen von Kaliumkarbonat, getrocknetem Blut und fein gepulvertem Chrom, durch Einwirkung von Kaliumcyanid auf Chromochlorid, durch Erhitzen von fein gepulvertem Chrom mit konzentrierter Kaliumcyanidlösung im geschlossenen Rohre auf 125° und durch Einwirkung von Kalium-

cyanid auf Chromokarbonat, in Gestalt hellgelbgefärbter Kristalle, die sich wie die des Kaliumferrocyanids leicht in Wasser lösen, ebensowenig giftig sind und mit Ferrosalzen einen charakteristischen, orangerot gefärbten Niederschlag geben.

Durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure werden aus der konzentrierten Lösung dieses Salzes kleine, weiße, außerordentlich leicht zersetzliche Kristalle abgeschieden; der so erhaltene Chromocyanwasserstoff erweist sich in jeder Beziehung als Analogon von Ferrocyanwasserstoff.

Nachdem Moissan noch vergeblich versucht hat, die bei der Einwirkung von Hydroperoxyd auf verdünnte Chromsäurelösung als blaugefärbte, in Äther lösliche Verbindung entstehende Perchromsäure[31]) zu isolieren, — er konnte nur nachweisen, daß sie nicht der Formel CrO_4 entspricht, und nahm an, daß sie ein Additionsprodukt von Hydroperoxyd an Chromsäureanhydrid sei und, worauf auch seine Analysen deuteten, der Formel CrO_3, H_2O_2 entspreche — zeigt er, daß man das käufliche, bekanntlich mit Schwefelsäure stark verunreinigte Chromsäureanhydrid leicht dadurch reinigen kann, daß man es vorsichtig schmilzt und dann auf eine Porzellanplatte ausgießt.

Das so erhaltene Produkt enthält nur noch eine ganz geringe Menge von Schwefelsäure; es ist sehr hygroskopisch und bildet, mit wenig Wasser einige Augenblicke auf 100° erwärmt, dann dekantiert und auf 0° abgekühlt, kleine rotgefärbte Kristalle des Monohydrates H_2CrO_4. Ebenso wie Wasser wird Chlorwasserstoff von Chromsäureanhydrid absorbiert, und dabei bildet sich, namentlich wenn man schwach erwärmt, Chromylchlorid neben einer öligen, in Wasser löslichen Masse. Brom- und Jodwasserstoffgas wirken dagegen nicht ein.

Auch das Verhalten der Elemente gegen Chromsäureanhydrid wird studiert, und es wird gefunden, daß die sich abspielenden Reaktionen meist mit starker Wärmeentwicklung oder mit Feuererscheinung verknüpft sind; nur Sauerstoff, Ozon und trockenes Chlor sind ohne Einwirkung auf das reine Anhydrid; feuchtes Chlor aber bildet, wie Chlorwasserstoff, Chromylchlorid.

Mit der letztgenannten Untersuchung über das Chromsäureanhydrid schließen Moissans Jugendarbeiten ab.

Untersuchungen über das Fluor und seine Verbindungen.

Am 20. Oktober 1884 legt H. Debray, der, wie wir in der Einleitung erwähnten, die Studien des jungen Forschers mit regster Teilnahme verfolgte, der Académie eine kurze Mitteilung Moissans über das Phosphortrifluorid[32]) vor.

Niemand, auch wohl Moissan nicht, wird damals geahnt haben, daß der kaum Zweiunddreißigjährige mit dieser Untersuchung ein Gebiet betrat, auf dem er sich schon nach kurzer — für wissenschaftliche Untersuchungen wenigstens kurzer — Zeit seine ersten unsterblichen Verdienste erwerben sollte.

Die Notiz enthält die ersten Resultate von Moissans Untersuchungen über das Fluor und seine Verbindungen; die systematische Fortsetzung dieser ersten Versuche führte im Jahre 1886 zu dem von so vielen hervorragenden Forschern vorher so oft, aber vergeblich angestrebten und von allen Chemikern so sehnsüchtig erwarteten Ergebnisse, zur Isolierung des Fluors.

Schon 1670 hatte Schwanhardt in Nürnberg Flußsäure zum Ätzen von Glas verwendet[33]). Marggraf[34]) untersuchte 1764 das Verhalten von konzentrierter Schwefelsäure gegen Flußspat und fand, daß eine Glasretorte, in der er die Mischung beider erhitzte, zerfressen wurde, während sich gleichzeitig ein weißes, erdiges Sublimat bildete. Scheele[35]) erkannte, daß Flußspat eine Verbindung von Kalk mit einer eigentümlichen Säure sei, die er im Jahre 1771 beschrieb, ohne sie indessen rein erhalten zu haben. Gay-Lussac und Thénard[36]) stellten 1809 zum ersten Male reine, wenn auch noch nicht vollkommen wasserfreie Flußsäure durch Destillation von 1 Teil gepulvertem kieselsäurefreien Flußspat mit 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure in einer Retorte von Blei oder Platin, die nicht mit Zinn gelötet sein durfte, dar, und fingen die Säure in einer durch Eis gekühlten Vorlage von Platin oder von Blei auf; mit diesem Präparate klärten sie dann die Einwirkung der Flußsäure auf Kieselsäure und Silicate vollständig auf.

Allgemein hielt man damals die Flußsäure für sauerstoffhaltig; da entspann sich zwischen André Marie Ampère und Sir Humphry Davy ein interessanter Briefwechsel[37]).

Ampère schreibt an **Davy**:

Paris, 1[er] novembre 1810.

Monsieur,

M. Underwood, que j'ai eu l'honneur de voir ce matin, m'ayant autorisé à être auprès de vous l'interprète de la reconnaissance que vous doivent tous ceux qui s'intéressent aux progrès de la Science, qui vous en doit de si nombreux et de si importants, j'ose sous ses auspices vous prier de me pardonner l'espèce d'indiscrétion qu'il peut y avoir à vous adresser cette lettre sans être connu de vous, et ne pouvant, Monsieur, vous offrir pour tout titre à un peu de bienveillance de votre part que mon admiration pour les brillantes découvertes par lesquelles vous avez donné une si heureuse extension aux connaissances qu'on avait avant vous en Chimie, et au système général de cette Science dont vous avez étendu et généralisé les lois en faisant rentrer les terres et les alcalis dans la classe des autres oxydes.

A cette découverte capitale, vous venez d'en joindre une nouvelle annoncée dans votre lettre à mon respectable ami M. Pictet, qu'il a publiée dans le dernier numéro de la Bibliothèque britannique. Vous aviez augmenté le nombre des corps combustibles, vous venez de joindre à l'oxygène un second corps comburant, le gaz oxy-muriatique, qui formera désormais avec lui une classe de corps simples distingués de tous les autres corps simples que nous nommons combustibles, par la tendance électrique opposée. Il m'a semblé évident que, pour refuser au gaz oxy-muriatique le nom de corps simple, il faudrait renoncer à cet axiome de la Chimie moderne qu'on doit donner ce nom à tous les corps qu'on n'a point encore décomposés. J'ai été egalement frappé de l'analogie des gaz oxygène et oxy-muriatique, celui-ci formant avec plusieurs corps combustibles, comme l'hydrogène, le soufre, le phosphore, l'étain, etc., des acides qu'on pourrait nommer acide hydro-muriatique (acide muriatique anhydre), acide sulfuro-muriatique (liqueur roge de M. Thomson), acide phosphoro-muriatique (liqueur dont vous avez fait connaître la combinaison ammoniacale), acide stanno-muriatique (beurre d'étain), etc.

Il suivrait de là que la combinaison d'apparence terreuse formée d'acide phosphoro-muriatique et d'ammoniaque serait une sorte de sel insoluble qu'on pourrait nommer phosphoro-

muriate d'ammoniaque, que le sel ammoniac ordinaire serait un hydro-muriate, ainsi que tous les sels où l'acide hydro-muriatique serait combiné avec un oxyde métallique, tandis que ceux où l'hydrogène de l'acide s'en va, sous forme d'eau, avec l'oxygène de l'oxyde et où il ne reste que le métal combiné avec le gaz oxy-muriatique, seraient à l'égard de ce gaz ce que les oxydes ordinaires sont à l'oxygène.

Tout cela suppose que l'oxygène qu'on obtient en exposant l'acide oxy-muriatique liquide à la lumière vient de l'eau décomposée, et que l'oxyde noir de manganèse donne naissance au gaz oxy-muriatique, parce que son oxygène enlève pour former de l'eau l'hydrogène uni à ce gaz dans l'acide hydro-muriatique.

Pardon, Monsieur, si je prends la liberté de déduire aussi longuement de votre lettre à M. Pictet des conséquences qui me paraissent en découler aussi immédiatement. Sans ces réflexions préliminaires, il m'eût été difficile d'expliquer l'opinion sur laquelle je désire vous consulter. L'acide fluorique, tel qu'on le conçoit communément, ne peut s'obtenir pur: c'est un de ces êtres de raison dont vous avez fait justice quand on a voulu imaginer des alcalis secs qu'on ne pourait ni voir, ni obtenir; un acide muriatique sec non moins chimérique, etc. La supposition que l'acide boracique et l'oxyde de silicium (silice) sont dissous à l'état de gaz dans cet acide problématique n'est-elle pas contraire à toutes les analogies, et ne serait-il pas probable que ces phénomènes sont dus à une troisième corps comburant? Permettez-moi de donner provisoirement à ce troisième corps comburant le nom d'oxy-fluorique; il se trouverait combiné avec le calcium dans ce qu'on appelle fluate de chaux. Quand cette dernière substance est chauffée dans un tube de plomb avec de l'acide sulfurique concentré où il y a toujours de l'eau, l'oxygène de cette eau convertirait le calcium en chaux pour donner naissance au sulfate de chaux, qui se forme, et son hydrogène se combinerait avec l'oxy-fluorique pour former cet acide hydro-fluorique, sous forme liquide, qui produit de si terribles effets sur les corps vivants. Celui-ci mis en contact avec l'oxyde de silicium, il y aurait formation d'eau, et le silicium uni à l'oxyfluorique donnerait ce gaz qu'on nomme acide fluorique silicé, que dans cette hypothèse on devrait appeler acide silicio-fluorique, et serait analogue aux autres acides gazeux.

De même, lorsqu'on chauffe le fluate de chaux avec l'acide boracique, une partie de cet acide serait décomposée pour changer le calcium en chaux, et le bore désoxydé se combinant avec l'oxy-fluorique, il en résulterait encore un acide gazeux, celui qu'on obtient, en effet, dans cette circonstance, et qui devrait, dans cette hypothèse, être appelé acide boro-fluorique. On découvrirait sans doute bientôt les acides sulfuro-fluorique, phosphoro-fluorique, si l'on pouvait obtenir l'oxy-fluorique. Ce dernier peut être bien difficile à obtenir, surtout s'il a plus d'affinité pour l'hydrogène que n'en ont les gaz oxygène et oxy-muriatique. Reste à savoir si l'électricité ne décomposerait pas l'acide hydro-fluorique sous sa forme liquide, lorsqu'on en aurait écarté l'eau le plus possible, en portant l'hydrogène d'un côté et l'oxy-fluorique de l'autre, ainsi qu'il arrive aux deux autres corps comburants, lorsque le même agent décompose l'eau et l'acide hydro-muriatique. Le seul inconvénient à redouter dans cette expérience est la combinaison de l'oxy-fluorique avec le conducteur avec lequel il se trouverait en contact a l'état naissant. Peut-être aucun métal ne pourrait se refuser à cette combinaison. Mais, en supposant que l'oxy-fluorique fût, comme l'oxy-muriatique, incapable de se combiner avec le charbon, ce dernier corps serait peut-être assez bon conducteur pour être employé avec succès comme tel dans cette expérience. Vous trouverez sans doute, Monsieur, ces dernières idées bien hasardées, peut-être même absolument dénuées de fondement. Je n'ose vous les présenter qu'en tremblant, et d'après un assez grand nombre d'analogies que je ne pourrais vous exposer sans entrer dans des détails encore plus fastidieux que les précédents. Je n'ai déjà que trop abusé d'un temps dont les sciences réclament tous les moments. Pardonnez-moi une trop longue lettre, et permettez-moi que je m'applaudisse d'avoir trouvé cette heureuse occasion de vous offrir l'hommage de mon profond respect et de l'admiration, aussi vive que sincère, que m'ont inspirées vos immortelles découvertes.

Davy antwortet:

London, febr. 8. 1811.

Sir,

I thank you very sincerely for the letter you were so good as to send to me; the sentiments it contained were highly flattering to me and the views very instructive.

You have pointed out the analogies between the fluoric and muriatic gasses in a masterly manner. I know of but one objection to the views you propose. This is that potash seems to be formed by burning potassium in silicated fluoric gas; which seems to imply that there is some substance in it which contains oxygen.

I shall take the liberty of sending with this note my last paper on oxymuriatic gas. Receive it as a proof of my high esteem.

I shall always feel gratefull for any communication with which you may be pleased to honour me.

I am sir, etc.

H. Davy.

Hierauf schreibt **Ampère**:

Paris, 25 août 1812.

Monsieur,

La lettre que vous m'avez fait l'honneur de m'écrire m'a fait éprouver un des plus vifs plaisirs que j'aie ressentis de ma vie. Rien ne pouvait être plus flatteur pour moi que la permission que vous voulez bien me donner, et dont je me hâte de profiter, de vous consulter quelque fois sur les points encore contestés d'une Science qui vous doit des progrès aussi importants qu'inattendus. Votre lettre ne m'a été remise que le 14 du courant, à plus de dix-huit mois de date; plusieurs circonstances particulières ont causé ce retard. Je vous prie d'agréer tous mes remerciements et de cette lettre et de l'Ouvrage qui l'accompagnait. J'ai remis aux personnes à qui ils étaient adressés les deux autres exemplaires de votre Mémoire et à M. Unterwood la lettre que renfermait la mienne.

J'ai réfléchi ensuite sur ce que vous me dites sur la nature de l'acide fluorique. Il est évident que dans l'hypothèse où il serait formé, comme l'acide muriatique d'hydrogène et d'un corps analogue aux gaz, oxygène et chlorine, corps que je nommerai ici par analogie fluorine, pour pouvoir exposer ma pensée sans périphrase, les gaz qu'on nomme en France fluoborique et fluorique silicé, étant formés uniquement le premier de bore et de fluorine, le second de silicium et de fluorine, il ne pourrait jamais se former d'oxyde de potassium par la combustion de ce métal dans l'un ou l'autre de

ces deux gaz, mais seulement une combinaison de potassium et de fluorine avec du bore dans le premier cas, et du silicium dans le second, tant qu'on n'y joindrait pas d'eau, ou tant que l'eau unie au mélange ne serait pas décomposée. Or dans l'une et l'autre combustion on obtient un produit brun noirâtre. Ce produit, lors de la combustion dans le gaz fluoborique, est formé, d'après les expériences de MM. Thenard et Gay-Lussac, et conformément à mon hypothèse, de bore et d'une substance qui se dissout dans l'eau et l'acide muriatique, soit immédiatement, soit parce que l'hydrogène de l'eau ou de l'acide muriatique forme de nouveau avec le fluorine de l'acide fluorique, tandis qu'il se produit en même temps de l'oxyde de potassium si c'est de l'eau, et du muriate de potasse si c'est de l'acide muriatique. Pour que mon hypothèse pût subsister, il faudrait que, lors de la combustion dans le gaz fluorique silicé, il n'y eût de même dans le produit brun noirâtre que du silicium et la même substance soluble dans l'eau et l'acide muriatique, en sorte que, par des lavages successifs dans un des deux derniers liquides, il ne restât que du silicium d'autant plus pur qu'on l'aurait lavé avec plus de soin. Or, j'ai relu toutes les expériences faites par MM. Thenard et Gay-Lussac sur la combustion du potassium dans le gaz fluorique silicé, et je n'ai rien trouvé qui contredît cette hypothèse, ni qui indiquât qu'il y a de l'oxyde de potassium dans le produit brun noirâtre avant qu'on y ait mis de l'eau. Comme on n'a point en France vos expériences sur ce même produit, je ne sais point si vous en avez fait qui prouvent que l'oxyde de potassium y est tout formé. Jusque-là, il me semble que mon hypothèse peut être admise et qu'elle rend raison mieux que toute autre des propriétés du gaz fluoborique et du gaz fluorique silicé, en les assimilant aux autres gaz formés de corps combustibles et d'oxygène, comme sont les gaz acides carbonique et sulfurique, au lieu qu'on ne voit point dans l'ancienne hypothèse comment l'acide fluorique pourrait former des gaz avec des bases aussi fixes que le sont la silice et l'acide borique. Il faut seulement admettre:

1° Que le silicium se présente après la décomposition de son oxyde, sous la forme d'une poudre noirâtre, comme le molybdène, ce qui vient à l'appui d'une idée qui me semble assez vraisemblable, savoir que le silicium fait une sorte de nuance

entre les métaux et les autres corps combustibles, tels que le b o r e, le p h o s p h o r e, le c a r b o n e, etc., de même que son oxyde, la silice, est un corps en quelque sorte intermédiaire entre les oxydes métalliques aux alcalins et les acides;

2° Que la substance blanche obtenue par les chimistes que je viens de citer, en brûlant dans le gaz oxygène le produit brun noirâtre obtenu du gaz f l u o r i q u e s i l i c é par le moyen du p o t a s s i u m, et lavé dans l'eau ou l'acide muriatique, était seulement de la silice et que le gaz f l u o r i q u e s i l i c é qui s'est reproduit en petite quantité dans cette dernière combustion venait ou de ce que le p o t a s s i u m ne sépare pas complètement le s i l i c i u m du f l u o r i n e avec lequel il est combiné dans le gaz f l u o r i q u e s i l i c é, ou de ce que, l'eau des lavages ayant fourni de l'oxygène au p o t a s s i u m, le f l u o r i n e avait en partie quitté ce dernier métal pour s'unir de nouveau avec le s i l i c i u m, mais en bien moindre quantité que dans le gaz f l u o r i q u e s i l i c é; ce qui n'aurait pas lieu dans le cas où le b o r e remplacerait le s i l i c i u m, parce qu'il a moins d'affinité que lui pour le fluorine, l'acide borique ne décomposant pas l'acide fluorique comme le fait la silice.

Il suivrait de cette manière de concevoir les phénomènes que la combustion du p o t a s s i u m dans le gaz f l u o r i q u e s i l i c é conduirait probablement à obtenir pur le silicium, qu'on parait n'avoir obtenu jusqu'à présent qu'en combinaison avec le fer.

Quoi qu'il en soit de ces idées, que je ne vous présente que comme des conjectures dont vous êtes, Monsieur, le juge naturel, je crois qu'un des meilleurs moyens de connaitre la nature de l'acide fluorique serait de le soumettre, à l'état liquide, à la pile de Volta, cet instrument qui est devenu dans vos mains la source des découvertes les plus remarquables de toute la Chimie moderne. On pourrait aussi tenter d'obtenir la combinaison sèche et volatile du mercure et du f l u o r i n e, en calcinant du phosphate acide de mercure avec le spath fluor le plus pur, qui, dans l'hypothèse dont nous parlons, ne contiendrait que du f l u o r i n e et du c a l c i u m, ce dernier métal se combinant dans cette opération avec l'oxygène et l'acide phosphorique qui sont joints au mercure dans ce phosphate acide. En calcinant cette combinaison de mercure et de fluorine, qu'il faut bien distinguer du fluate de mercure fait par la voie humide, avec du phos-

phore, on pourrait obtenir une combinaison de phosphore et de fluorine, *d'ou l'on retirerait peut-être le fluorine pur en brûlant le phosphore; comme on retire aisément le chlorine de sa combinaison avec le mercure en suivant le même procédé.*

J'ai su qu'on a répété en France les expériences que M. Murray avait proposées contre votre opinion relativement au chlorine, mais que les résultats avaient été absolument contraires à ceux que ce chimiste avait annoncés, puisqu'on n'a jamais pu trouver de l'eau dans le sel ammoniac préparé avec des gaz bien desséchés, soit qu'on se servît des gaz ammoniac et acide muriatique, soit qu'on employât le premier des ces deux gaz et le chlorine.

Vous avez sans doute appris, Monsieur, la découverte qu'on a faite à Paris, il y a près d'un an, d'une combinaison de gaz azote et de chlorine qui a l'apparence d'une huile plus pesante que l'eau, et qui détone avec toute la violence des métaux fulminants à la simple chaleur de la main, ce qui a privé d'un œil et d'un doigt l'auteur de cette découverte. Cette détonation a lieu par la simple séparation des deux gaz, comme celle de la combinaison d'oxygène et de chlorine qu'a fait connaître monsieur votre frère: il y a également beaucoup de lumière et de chaleur produites dans cette détonation, où un liquide se décompose en deux gaz.

J'ai l'honneur d'être, avec le respect que votre nom inspire à tous ceux qui aiment ou cultivent les Scienes,

Monsieur

Votre très humble et très obéissant serviteur

A. Ampère.

Die Antwort Davys lautet:

Berkeley square, London March 6th.

To M. Ampère. Paris.

Sir,

Till this moment I have no opportunity of replying to your obliging letter.

The fulminating oil which you mentioned roused my curiosity and nearly deprived me of an eye. After some months confinement I am again well. I hope soon to have some results to communicate to you respecting fluorine.

I shall send with this note a paper on the detonating com-

pound. I did not mention your name in it, because I had not an opportunity of asking your permission and I did not think it right to do so without a permission.

The paper was rather to caution the english chemists against the oil, than to communicate any striking results.

Your ingenious views respecting fluorine may be confirmed. I have every reason to conclude from my experiments that there is no oxygene combined with the potassium in the experiment, on the combustion of potassium in silicated fluoric gas; and that the first view which I formed on the subject is incorrect. I have many new experiments on the subject; but I have only a moment in which I can make this communication.

I will not lose the opportunity of saying that I am very sincerely, etc.

H. Davy.

Zu einer Zeit also, da man in Frankreich noch nicht an die Existenz der Halogenwasserstoffsäuren glaubte, erkannte Ampère die richtige Zusammensetzung der Flußsäure!

Davy[38]) teilte diese Auffassung und bewies sofort, daß die Flußsäure keinen Sauerstoff enthält. Er neutralisierte Fluorwasserstoff mit reinem Ammoniak, erhitzte das gebildete Produkt in einem Platinapparate auf hohe Temperaturen und konnte in dem kalten Teile seines Apparates Wasser auch nicht in geringen Spuren nachweisen, während er bei dem gleichen, mit dem Ammoniumsalze einer sauerstoffhaltigen Säure angestellten Versuche eine erhebliche Menge von Wasser erhielt. Über die Analogie der Flußsäure mit Chlorwasserstoffsäure konnte kein Zweifel mehr herrschen.

Davy stellte sogleich weitere Versuche an und bemühte sich, das Fluor abzuscheiden, indem er Flußsäure in Apparaten aus Platin und aus geschmolzenem Silberchlorid der Elektrolyse unterwarf. Solange Wasser zugegen war, wurde der Fluorwasserstoff zersetzt, dann erfolgte der Stromdurchgang viel schwieriger; ließ er Funken in der konzentrierten Säure überspringen, so erhielt er mitunter eine kleine Menge Gas, aber binnen kurzer Zeit war die, wenn auch noch so gut gekühlte Säure vollständig verdampft, und der weitere Aufenthalt im Laboratorium wurde dadurch unmöglich[39]).

Andere, mit großen Schwierigkeiten verbundene Versuche

Davys erstrecken sich auf die Einwirkung von Chlor auf Fluoride in Gefäßen aus Kohle, Schwefel, Gold, Platin u. s. w.; bei den Experimenten wurde das Material der Gefäße erheblich angegriffen. Sicher hatte sich eine geringe Menge Fluor gebildet, aber ein einigermaßen zufriedenstellendes Resultat wurde nicht erhalten.

Davy kommt so zu dem Schlusse, daß die chemische Aktivität des Fluors bedeutend größer sein müsse als die der bis dahin bekannten Elemente, und daß seine Versuche vielleicht dann von Erfolg gekrönt sein würden, wenn man sie in Flußspatgefäßen ausführte.

Dieser Gedanke Davys wurde später von verschiedenen Forschern wieder aufgenommen.

Nachdem 1833 Aimé[40]) die Einwirkung von Chlor auf Silberfluorid in einem Glasgefäße, dessen Wandungen mit einer dünnen Schicht von Kautschuk überzogen worden waren, studiert und, ohne bessere Resultate als Davy erhalten zu haben, konstatiert hatte, daß der Kautschuk verkohlt wurde, wiederholten G. J. Knox und Th. Knox[41]) den gleichen Versuch resultatlos in einem Gefäße aus Calciumfluorid[42]).

Im Jahre 1846 beschäftigte sich Louyet[43]) mit einer ähnlichen Reaktion, nämlich mit der Einwirkung von Chlor auf Quecksilberfluorid in einem Flußspatapparat und kam auf Grund falscher Versuchsbedingungen[44]) zu folgendem Ergebnisse: „Was die Natur des Fluors betrifft, so habe ich die Hypothese Ampères vollständig widerlegt, d. h. ich habe nachgewiesen, daß dieser Körper weit mehr Analogien mit Sauerstoff oder Schwefel zeigt als mit den Halogenen Chlor, Brom und Jod."

Fremy[45]) nahm, veranlaßt durch die Veröffentlichungen von Louyet, gegen 1850 die Versuche zur Abscheidung des Fluors wieder auf, stellte viele neue Fluoride dar, beschrieb deren Zusammensetzung und Eigenschaften und untersuchte mit großer Sorgfalt die Einwirkung verschiedener Gase, besonders die von Sauerstoff und Chlor auf diese Fluoride; endlich wandte er seine Aufmerksamkeit der elektrolytischen Zersetzung von Metallfluoriden zu[46]).

Eingehender hat sich Fremy dann mit der Einwirkung von Chlor auf die Fluoride von Blei, Antimon, Quecksilber und Silber beschäftigt und bei dieser Gelegenheit deutlich bewiesen,

daß es zu jener Zeit nahezu unmöglich war, Fluoride in absolut trockenem Zustande zu erhalten; dies war auch der Grund dafür, daß Fremy seine elektrolytischen Versuche hauptsächlich mit Calciumfluorid angestellt hat.

Nachdem er beobachtet hatte, wie hartnäckig die Metallfluoride Wasser zurückhalten, griff er immer wieder zum Flußspat, der in der Natur sehr rein und vor allem vollständig wasserfrei vorkommt, zurück und unterwarf ihn im Schmelzflusse in Platinapparaten der Einwirkung des elektrischen Stromes. Am negativen Pole wurde metallisches Calcium abgeschieden und der als Anode dienende Platinstab wurde sehr rasch angefressen; das dort auftretende Aufschäumen bewies, daß ein Gas abgeschieden wurde. Dieses Gas hatte die Eigenschaften, Jod aus Jodiden frei zu machen. Wiederholte man jedoch den Versuch einige Male, so wurden die Wände des Platinapparates alsbald durch das freiwerdende Metall zerstört; der Apparat wurde in wenigen Augenblicken unbrauchbar, und man mußte den Versuch neu beginnen.

Fremy war nicht der Mann, der sich durch Mißerfolge abschrecken ließ; im Gegenteil, bei resultatlos verlaufenen Versuchen zeigte er eine kaum glaubliche Hartnäckigkeit. Er ändert die Apparate und Versuchsbedingungen in der mannigfaltigsten Weise, und jede neue Schwierigkeit ermutigt ihn nur von neuem zu weiteren Versuchen.

Zwei wichtige Entdeckungen leuchten vor allem aus Fremys Arbeiten hervor.

Die erste ist die Darstellung der völlig wasserfreien, chemisch reinen Flußsäure, deren Existenz bisher unbekannt war. Fremy bereitet Kaliumfluorhydrat und verwendet es, nachdem er die Zusammensetzung des neuen Produktes ermittelt hat, sofort als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von reiner Flußsäure, die als ein bei gewöhnlicher Temperatur gasförmiger, in einer Kältemischung sich zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtender Körper, der äußerst begierig Wasser anzieht, erhalten wird.

Die zweite wichtige Tatsache, die Fremys Untersuchung zeitigte, ist eigentlich fast gar nicht beachtet worden; sie war für Moissan aber von größtem Werte, denn sie zeigte, daß

das Fluor in außerordentlicher Weise befähigt ist, sich an fast alle Verbindungen anzulagern[47]).

Es hat fast den Anschein, als ob diese Mitteilungen Fremys später manchen Forscher entmutigt und von neuen Untersuchungen abgehalten hätten. Erst 13 Jahre nach der Veröffentlichung dieser Versuche nahm G. Gore[48]) das systematische Studium der Flußsäure wieder auf.

Gore verbessert zunächst die Methode Fremys zur Darstellung der wasserfreien Säure, bestimmt ihren Siedepunkt zu 19,4° und ihre Dampfspannung bei verschiedenen Temperaturen und ermittelt ihre wichtigsten Eigenschaften; er untersucht das Verhalten der reinen und der mit anderen Säuren gemischten Flußsäure bei der Elektrolyse und findet in Übereinstimmung mit Faraday, daß absolut wasserfreie Flußsäure den elektrischen Strom nicht leitet. Enthält die Säure eine kleine Menge Wasser, so wird nur dieses durch den Strom zersetzt und dann hört die Leitung vollständig auf. Endlich berichtet Gore über zahlreiche Beobachtungen, die die Einwirkung der wasserfreien Fluorwasserstoffsäure auf Metalloïde, Metalle und verschiedene Salze betreffen[49]).

In einer zweiten Versuchsreihe beschäftigt sich Gore[50]) sehr intensiv mit Silberfluorid und dessen Elektrolyse im Schmelzflusse, sowie mit der Einwirkung dieses Fluorids auf verschiedene Metalloïde und berichtet über die Bildung von einigen tertiären und quaternären Fluorverbindungen[51]).

So lagen die Verhältnisse, als Henri Moissan, kurz nachdem er die Untersuchungen über das Chrom zu Ende geführt hatte, seine Studien über das Fluor und seine Verbindungen begann.

Wir erfahren später von ihm, als er die Resultate in seinen berühmten „Recherches sur l'isolement du fluor"[52]) zum ersten Male zusammenstellt, über die Idee, die ihn bei der Ausführung seiner Untersuchungen leitete, folgendes:

„Je suis parti dans ces recherches d'une idée préconçue. Si l'on suppose pour un instant que le chlore n'ait pas encore été isolé, bien que nous sachions préparer les chlorures métalliques, l'acide chlorhydrique, les chlorures de phosphore et d'autres

corps similaires, il est de toute évidence que l'on augmentera les chances que l'on peut avoir d'isoler cet élément en s'adressant aux composés que le chlore peut former avec les métalloïdes.

„Il me semblait que l'on obtiendrait plutôt du chlore en essayant de décomposer le pentachlorure de phosphore ou l'acide chlorhydrique qu'en s'adressant à l'électrolyse du chlorure de calcium ou d'un chlorure alcalin.

„Ne doit-il pas en être de même pour le fluor?

„Enfin le fluor étant, d'après les recherches antérieures et particulièrement celles de Davy et de M. Fremy, un corps doué d'affinités énergiques, on devait, pour pouvoir recueillir cet élément, opérer à des températures aussi basses que possible.

„Telles sont les considérations générales qui m'ont amené à reprendre d'une façon systématique l'étude des combinaisons formées par le fluor et les métalloïdes.“

Die ersten Versuche, über die Moissan berichtet, erstrecken sich somit auf die Reindarstellung und Untersuchung einiger Verbindungen von Fluor mit Phosphor und Arsen.

Wie schon kurz erwähnt wurde, enthält die erste Veröffentlichung auf dem neuen Gebiete Mitteilungen über das Phosphortrifluorid[53]), das von H. Davy[54]) und Dumas[55]) als heftig rauchende Flüssigkeit beschrieben worden war, während Mac Ivor[56]) schon 1875 darauf aufmerksam gemacht hatte, daß die reine Verbindung ein Gas sei[57]).

Moissan gewinnt das Trifluorid durch Einwirkung von Bleifluorid auf sorgfältig getrocknetes Kupferphosphid in einem Messingrohre bei dunkler Rotglut und erhält so ein im reinen Zustande an der Luft nicht rauchendes Gas, das sich unter dem Drucke von 40 Atmosphären und bei — 10° mit Hilfe des Cailletetschen Apparates in eine farblose, leichtbewegliche, Glas nicht angreifende Flüssigkeit verwandeln läßt, während es bei 24° selbst unter dem großen Drucke von 180 Atmosphären noch im Gaszustande verharrt.

Moissan findet, daß das an der Luft nicht brennbare Gas explodiert, wenn es mit der Hälfte seines Volumens Sauerstoff gemischt angezündet oder der Einwirkung des elektrischen Funkens ausgesetzt wird, und er vermutet, daß das bei der letztgenannten Reaktion entstehende Produkt Phosphoroxyfluorid sei. Die neue gasförmige Verbindung raucht nämlich an der

Luft und wird durch Wasser sofort absorbiert, wobei eine Phosphorsäure enthaltende Flüssigkeit entsteht; Phosphortrifluorid reagiert dagegen mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam, beim Erwärmen schneller unter Bildung von phosphoriger Säure und von Fluorwasserstoff.

Beim Erhitzen in Glasgefäßen wird das Trifluorid zerlegt. Das Gasvolumen nimmt ab und Phosphordämpfe kondensieren sich an den Gefäßwandungen; das dabei wohl sicher entstehende Fluor aber läßt sich nicht isolieren, denn es reagiert sofort mit der Kieselsäure des Glases unter Bildung von Siliciumfluorid.

Von den übrigen Reaktionen des Phosphortrifluorids sind als besonders charakteristisch zu erwähnen, daß es sich mit Ammoniak zu einer wollähnlichen, an feuchter Luft verschwindenden Masse und mit Chlor, Brom und Jod zu wohldefinierten Verbindungen vereinigt.

Gleichzeitig stellt Moissan auf dem schon früher von Dumas[58]) und von Mac Ivor[59]) eingeschlagenem Wege Arsentrifluorid[60]) dar, indem er ein aus gleichen Gewichtsteilen von Calciumfluorid und von trockener, chlorfreier, arseniger Säure bestehendes Gemisch mit der doppelten Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure erhitzt. Die so erhaltene, nach der Rektifikation bei $+63^0$ siedende, farblose und leichtbewegliche Flüssigkeit ist nur mit großen, persönlichen Gefahren zu handhaben, denn sie ruft auf der Haut tiefe und recht schmerzhafte Wunden hervor. Mehrmals hat Moissan die Untersuchung dieses Fluorides aus gesundheitlichen Gründen unterbrechen müssen, aber er ruhte nicht eher, als bis er alle für seine Zwecke notwendigen physikalischen und chemischen Eigenschaften des Produktes ermittelt hatte und zu der Überzeugung gelangt war, daß auch dieses Fluorid zur Isolierung des Fluors nicht zu verwenden war.

Wie das Phosphortrifluorid, wenn auch in einer etwas anderen Weise, erleidet auch die Arsenverbindung beim Erhitzen in einem Glasgefäße bei dunkler Rotglut Zersetzung; es scheidet sich nicht die geringste Spur von Arsen, sondern Arsentrioxyd ab, während gasförmiges Siliciumfluorid entweicht. Der Sauerstoff des im Glase enthaltenen Siliciumdioxydes genügt zur vollständigen Oxydation des primär gebildeten Arsens.

Das flüssige Arsentrifluorid leitet die Elektrizität nur

schlecht; wendet man aber den starken, von 25 Bunsen-Elementen gelieferten Strom an, so scheidet sich an der Kathode sofort Arsen ab, während von dem als Anode dienenden Platindrahte Gasblasen, die ihn korrodieren, aufsteigen. Sollte das Gas Fluor sein? Die Frage läßt sich nicht entscheiden, denn der Strom, der an und für sich durch Arsentrifluorid nur schwer geleitet wird, wird durch das sich abscheidende Arsen bald gänzlich unterbrochen.

Diese neuen interessanten Tatsachen veranlassen Moissan, die Einwirkung des Induktionsfunkens auf Phosphortrifluorid zu studieren[61]).

Er findet, daß bei längerer Einwirkung des Funkens das Volumen des absolut trockenen, über Quecksilber abgesperrten Gases abnimmt, daß an den Wandungen des Gases Phosphor abgeschieden wird, und daß sich das restierende Gas teilweise durch Wasser, welches dann die Reaktionen von Phosphorsäure zeigt, aufnehmen läßt; der vom Wasser nicht absorbierte Rest besteht aus unverändertem Phosphortrifluorid. Kaum kann ein Zweifel darüber bestehen, daß sich aus dem Trifluorid unter der Einwirkung des Induktionsfunkens Phosphorpentafluorid gebildet hat, und daß somit die Gleichung:

$$\begin{array}{cccc} 4PF_3 + & PF_3 = & 3PF_5 + 2P \\ 8\ \text{Vol.} & 2\ \text{Vol.} & 6\ \text{Vol.} \end{array}$$

zu Recht besteht.

Nun werden aber auch sogleich dieselben Versuche mit dem nicht durch Kaliumhydroxyd getrockneten Gase ausgeführt, und diese lehren, daß unter solchen Bedingungen auch das Glas der verwandten Gefäße mit in Reaktion tritt: neben Phosphor bildet sich Siliciumfluorid, und das resultierende Gasgemenge vermag Jod aus Kaliumjodidlösung in Freiheit zu setzen.

Phosphortrifluorid nimmt Moissans Interesse noch weiter in Anspruch; neue Methoden zur Darstellung dieser interessanten Verbindung werden ersonnen[62]).

Das Fluorid kann sehr leicht und in reinem Zustande dadurch gewonnen werden, daß man Arsentrifluorid unter sorgfältigem Ausschlusse von Feuchtigkeit in Phosphortrichlorid eintropfen läßt, das gebildete Gas durch ein auf — 15° abgekühltes Rohr leitet, über Quecksilber auffängt und durch Berührung mit etwas Wasser von den beigemengten Dämpfen der Ausgangs-

materialien befreit. Die Eigenschaften des so dargestellten Fluorids stimmen mit denjenigen des nach der früheren Methode erhaltenen vollständig überein, und der letzte Zweifel über die Identität der beiden Produkte wird behoben, als die Analyse gelingt und in beiden Fällen die Formel PF_3 beweist. Gleichzeitig bestätigt Moissan die kurz vorher von Berthelot[63]) auf Grund thermischer und maßanalytischer Untersuchungen entwickelte Ansicht, daß Phosphortrifluorid bei der Zersetzung durch Alkalilauge nicht einfach in Fluorid und Phosphit zerlegt wird, sondern Salze einer sehr beständigen fluorphosphorigen Säure bildet.

Jetzt ist also Phosphortrifluorid nach verschiedenen Methoden in größerer Menge rein dargestellt worden, und nun kann die schon ganz kurz erwähnte Einwirkung der Halogene auf das Gas näher verfolgt werden[64]). Chlor liefert bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Trifluorid ein gasförmiges Produkt, dessen Studium vorbehalten bleibt; Camille Poulenc[65]) hat später auf Moissans Veranlassung eine vortreffliche Arbeit über dieses Phosphorpentafluorchlorid ausgeführt. Jod reagiert erst bei 300° bis 400° unter Bildung einer festen, in der Wärme gelb-, bei gewöhnlicher Temperatur rotgefärbten Verbindung; sie ladet nicht zu weiteren Versuchen ein, da bei ihrer Entstehung das Glasgefäß mit angegriffen wird. Nur das bei der Vereinigung von trockenem Brom und Phosphortrifluorid bei —10° entstehende Phosphorpentafluorbromid unterzieht Moissan persönlich einer eingehenden Untersuchung.

Er erhält eine leichtbewegliche, bernsteingelb gefärbte Flüssigkeit, die an der Luft stark raucht, die Atmungsorgane heftig angreift, unter —20° zu kleinen, hellgelb gefärbten Kristallen erstarrt, und schon bei + 15° glatt in Phosphorpentafluorid und -bromid zerfällt; letzteres wird in Übereinstimmung mit E. Baudrimont[66]) in zwei Modifikationen, gelb- und rotgefärbt, gewonnen.

Das soeben erwähnte Phosphorpentafluorid war früher schon von Thomas Eduard Thorpe[67]) bei der Einwirkung von Arsentrifluorid auf Phosphorpentachlorid erhalten und untersucht worden. Moissan zeigt nun aber[68]), daß nach Thorpes Verfahren kein reines Pentafluorid entsteht, da dem Gase infolge der sehr lebhaft verlaufenden Reaktion immer Arsen-

trifluorid und -chlorid beigemengt sind. Das bei der Selbstzersetzung von Phosphorpentafluorbromid sich bildende Gas kann dagegen leicht in reinstem Zustande gewonnen werden, da sich die geringen Spuren von etwa mitgerissenem Brom durch etwas Quecksilber sicher entfernen lassen.

Reines Phosphorpentafluorid ist nicht brennbar, raucht stark an der Luft, besitzt einen stechenden Geruch und wird von Wasser vollständig absorbiert; unter 23 Atmosphären Druck läßt es sich im Cailletetschen Apparate bei 16°, also bei gewöhnlicher Temperatur, zu einer Glas nicht angreifenden Flüssigkeit verdichten, die bei plötzlicher, geringer Druckverminderung zu einer, allerdings nur kurze Zeit beständigen, schneeartigen Masse erstarrt.

Wie wir später noch sehen werden, beschäftigt sich Moissan zu dieser Zeit auch noch mit anderen gasförmigen Fluoriden; aber alles ist vergeblich, in keinem Falle läßt sich durch den Induktionsfunken Fluor isolieren.

Bei all' diesen Mißerfolgen drängt sich dem Forscher eine neue Frage auf: Könnte sich nicht vielleicht doch bei höheren Temperaturen eine Zerlegung des Phosphorfluoride dadurch ermöglichen lassen, daß man sie bei dunkler Rotglut über Platinschwamm leitet, so ein Platinfluorid darstellt und aus diesem durch rasches Erhitzen auf helle Rotglut das Fluor austreibt?

Von vornherein schien es nicht unmöglich zu sein, diese Idee verwirklichen zu können, denn Fremy[69]) hatte ja gefunden, daß das bei der Elektrolyse von Alkalifluoriden entstehende Platinfluorid bei hohen Temperaturen reinen Platinschwamm liefert.

Sofort macht sich Moissan ans Werk[70]). Alle experimentellen Schwierigkeiten werden spielend dadurch überwunden, daß das Platinrohr, in welchem der sorgfältig gereinigte Platinschwamm auf Rotglut erhitzt wird, in ein Porzellanrohr eingeschoben und darin von Stickstoff umspült wird; so kann man das Rohr erhitzen, ohne befürchten zu müssen, daß die Verbrennungsgase durch das Platin dringen und Störungen verursachen.

Phosphortrifluorid wird, wenn es in langsamen Strome über den Platinschwamm streicht, vollständig absorbiert; das Experiment verläuft aber anders, wenn man den Gasstrom in lebhafterem Tempo durch die Röhre sendet, denn dann wird eine

kleine Menge Phosphorpentafluorid gebildet und das austretende Gas zeigt merkwürdige Eigenschaften: es setzt z. B. sofort Jod aus Kaliumjodidlösung in Freiheit und greift Quecksilber sowie Glas an. Ganz kurz erwähnt Moissan in dieser Abhandlung noch, daß der mit Phosphorpentafluorid angestellte gleiche Versuch zu analogen Ergebnissen führe; nur reagiere das hierbei erhaltene Gasgemisch viel energischer mit Kaliumjodidlösung als das vom Trifluorid stammende. Später erst erfahren wir, aus welchem Grunde Moissan die mit dem Pentafluorid gewonnenen Resultate nicht schon jetzt beschreibt.

Sicherlich war also bei diesen Versuchen etwas Fluor gebildet worden, aber eine vollständige Zerlegung der Phosphorfluoride in ihre Komponenten kann so nicht bewerkstelligt werden, da es sich zeigt, daß das Platin nicht allein Phosphor, sondern auch Fluor auf sich fixiert.

Das Experiment wurde fünfmal mit gleichem Resultate wiederholt und dann aufgegeben; zu jeder Wiederholung mußte ein neues Platinrohr verwendet werden, denn sobald sich das Platin mit dem Phosphor verbindet, ist das Rohr verloren.

In der Zwischenzeit hat Moissan noch ein neues Gas, das Phosphoroxyfluorid[71]) rein gewonnen, dessen Bildung er früher[72]) schon vorübergehend beobachtet hatte[73]). Zur Darstellung der neuen Verbindung läßt er 4 Volumina Phosphortrifluorid und 2 Volumina Sauerstoff durch einen kräftigen Induktionsfunken explodieren, oder er leitet das Gasgemisch über gelinde erhitzten Platinschwamm.

Das Oxyfluorid ist ein farbloses, stechend riechendes, an der Luft rauchendes Gas, das von Wasser unter Zersetzung und Wärmeentwicklung absorbiert wird und sich leichter als die Fluoride des Phosphors verflüssigen läßt. Unter gewöhnlichem Drucke geht es bei — 50°, bei gewöhnlicher Temperatur unter 15 Atmosphären Druck in den flüssigen Zustand über; komprimiert man es unter 50 Atmosphären und läßt man dann den Druck plötzlich nach, so verwandelt sich die Flüssigkeit sofort in eine schneeartige Masse.

Nach diesen Vorarbeiten — so möchten wir im Hinblick auf die ihnen folgende und sie krönende Entdeckung diese schon an sich ausgezeichneten Studien über die Fluorverbindungen nennen — greift Moissan auf die Versuche seiner Vorgänger

zurück; unter verschiedenen Bedingungen elektrolysiert er mit großer Sorgfalt rein dargestellte Flußsäure, und als er sie, die in reinstem wasserfreien Zustande dem Strom keinen Durchgang gestattet, durch Zugabe von Kaliumfluorhydrat leitend gemacht hat, da wird am negativen Pole Wasserstoff abgeschieden, und am positiven Pole entwickelt sich ein neues Gas von ganz besonderen Eigenschaften und von einer außerordentlich großen chemischen Reaktionsfähigkeit: **Es ist das Radikal der Fluoride, das freie Fluor!**

In drei kurzen Mitteilungen[74]) unterbreitet **Moissan** der Académie des Sciences bescheiden die Resultate seiner Versuche. Nach jahrelanger mühevoller Arbeit hat er endlich als erster Fluor unter den Händen; nur wagt er noch nicht zu glauben, daß gerade ihm die Isolierung des Elementes geglückt sein soll. So macht er sich selbst einen Einwurf nach dem anderen und hält es besonders für möglich, daß das Gas ein Gemenge von Ozon und Fluorwasserstoff oder wohl auch ein Wasserstoffperfluorid sein könne.

Erst als er durch erneute Experimente nachgewiesen hat, daß Ozon mit Fluorwasserstoff gemengt keineswegs derartige Reaktionsfähigkeit zeigt, daß sein Gas beim Überleiten über glühendes Eisen keine Spur von Wasserstoff abgibt, sondern Eisenfluorid erzeugt, und daß die beobachtete Gewichtszunahme äquivalent der am negativen Pole bei der Darstellung entwickelten Menge Wasserstoff ist, und nachdem er noch gefunden hat, daß auch bei der Elektrolyse von geschmolzenem Kaliumfluorhydrat ein Gas von denselben Eigenschaften erhalten wird, gibt er endlich zu: „*Le gaz que l'électrolyse dégage de l'acide fluorhydrique ou du fluorhydrate de fluorure fondu est donc bien le fluor.*"

Mit begreiflicher, mit höchster Spannung erwarten alle Fachgenossen eine ausführliche Schilderung der klassischen Versuche **Moissans**, welche, dem Charakter der Comptes rendus entsprechend, bisher nur in aller Kürze beschrieben werden konnten.

Aber **Moissan** berichtet erst noch über einige neue Eigenschaften und die Analyse des Phosphorpentafluorids[75]).

Das über Quecksilber abgesperrte Gas wird, wie schon **Thorpe**[76]) gefunden hatte, durch schwache elektrische Funken nicht verändert; durch einen Induktionsfunken von 15 bis 20 cm

Länge kann aber Moissan das Pentafluorid in Trifluorid und Fluor, welch' letzteres wieder sofort mit dem Glase und dem Quecksilber reagiert, zerlegen. Im Gegensatze zum Phosphorpentachlorid vermag das Pentafluorid mit Phosphordampf bei Rotglut nicht in Reaktion zu treten, und ebensowenig ist eine Einwirkung von Jod oder Schwefel bei höheren Temperaturen zu konstatieren; die geringste Spur von Feuchtigkeit in einem Glasgefäße genügt dagegen schon, um eine Zerlegung des Gases und Bildung von Phosphoroxyfluorid und Siliciumfluorid zu bewirken. Durch die nach zwei verschiedenen Methoden bewerkstelligte Analyse wird schließlich noch die Richtigkeit der Formel PF_5 bestätigt.

Zehn Jahre nach seiner ersten selbständigen Publikation, im Jahre 1887, veröffentlicht Moissan seine „Recherches sur l'isolement du fluor“ [77]).

Staunend und bewundernd zugleich vernimmt die Mitwelt, was Moissan in dieser kurzen Spanne Zeit geleistet hat. Jetzt erst ist man imstande zu erkennen, wie der für seine Wissenschaft Begeisterte gearbeitet hat, wie er sich abmühen mußte, wie er hartnäckiger noch als sein Lehrer Fremy, unbeirrt durch die fast Schlag auf Schlag folgenden negativen Resultate, sein Ziel verfolgt und endlich auch erreicht hat.

In dieser berühmten Abhandlung beschreibt Moissan ausführlich die bisher vollendeten Versuche, er liefert wertvolle Nachträge zu seinen früheren Veröffentlichungen und schildert den mühsamen Weg, den er gegangen. Wir wollen ihm auf seinen Pfaden folgen.

Wir erfahren zunächst, daß nicht das Phosphortrifluorid, sondern das schon lange vorher im reinsten Zustande bekannte Siliciumfluorid zu den ersten Versuchen gedient hat. Sofort war auch der erste Mißerfolg zu verzeichnen: Weder das reine, noch das mit Sauerstoff gemengte Gas wurde durch den Induktionsfunken verändert.

Dann folgten die schon erwähnten [78]) Versuche mit den Fluoriden des Phosphors. Wieder ein Mißerfolg: Zwar Andeutungen, daß Fluor in Freiheit gesetzt wurde, aber unter den gewählten Arbeitsbedingungen keine Möglichkeit, das Gas zu isolieren.

Jetzt wurde Bortrifluorid bezüglich seines Verhaltens gegen den Induktionsfunken untersucht. Abermals ein negatives Re-

sultat: Das Gas erweist sich genau wie Siliciumfluorid als zu beständig, als daß es durch den Induktionsfunken zersetzt werden könnte.

Nun wird Arsentrifluorid in den Bereich der Untersuchungen gezogen. Auch hier kein positiver Erfolg: Das gebildete Gas wird zum größten Teile als Siliciumfluorid erkannt, aber eine geringe Spur des bei der Zerlegung entstandenen Fluors war der Einwirkung des Glases sicher entgangen. Das frisch dargestellte Gas greift nämlich Quecksilber an und scheidet Jod aus Kaliumjodidlösung aus.

Weitere Versuche mit dem Induktionsfunken erschienen aussichtslos; deshalb wurde die Einwirkung von Platinschwamm auf die Fluoride von Phosphor und Siliciumfluorid studiert.

Die mit Phosphortrifluorid erhaltenen Resultate hatte Moissan schon publiziert[79]); jetzt hören wir, daß die früher nur ganz kurz erwähnten, mit Phosphorpentafluorid angestellten Versuche Ergebnisse von viel größerer Bestimmtheit geliefert hatten, aber nicht veröffentlicht werden konnten, denn eine Erklärung für die interessanten Erscheinungen war erst dann mit Sicherheit zu geben, wenn man die Eigenschaften des Fluors selbst kannte.

Das beim raschen Überleiten von Phosphorpentafluorid über glühenden Platinschwamm entstehende Gas scheidet aus festem Kaliumjodid Jod aus; es nimmt kristallisiertem Silicium den Glanz, ohne es allerdings zu entzünden, während Phosphor in ihm verbrennt; es schwärzt Quecksilber und greift Glas unter Bildung von Siliciumfluorid an. Also auch hier wohl wieder Anzeichen, daß vielleicht Fluor in Freiheit gesetzt wird, aber keine Möglichkeit, das Element auf diese Weise zu fassen.

Nachdem die mit Siliciumfluorid in gleicher Weise angestellten Versuche fast vollständig ergebnislos verlaufen waren, wendet sich Moissan erneut der Elektrolyse von Arsentrifluorid zu, bei welcher er schon früher[80]) interessante Beobachtungen hatte sammeln können.

Nach vielen vergeblichen Versuchen findet er, daß die Leitfähigkeit der Flüssigkeit am besten durch Zugabe von etwas Kaliumfluorhydrat erhöht werden kann, und durch Verstärkung des Stromes, unter Verwendung von 70 bis 90 Bunsen-Elementen, gelingt es, die Verbindung ununterbrochen zu zer-

setzen. Aus nicht rektifiziertem Fluorid wird Arsen abgeschieden und gleichzeitig Sauerstoff entwickelt; das reine Produkt scheidet wohl auch Arsen ab, bildet aber zweifellos gleichzeitig Arsenpentafluorid, denn die sich zunächst entwickelnden Gasblasen sind fast ganz verschwunden, ehe sie sich bis an die Oberfläche der Flüssigkeit erheben können. Sicher war also auch in diesem Falle Fluor abgeschieden worden, aber das Element zu isolieren gelang wiederum nicht.

Kein Zweifel, daß manch' anderer, und wäre er auch noch so begeistert für seine Wissenschaft, abgeschreckt und entmutigt durch solche Mißerfolge, die anscheinend so aussichtslose Untersuchung aufgegeben oder doch für längere Zeit abgebrochen haben würde.

Aber das war Henri Moissans Art nicht. Je schwieriger das Problem, um so hartnäckiger wird es verfolgt!

Schwere Stunden hat damals — wir wissen es — der eines Laboratoriums beraubte junge professeur agrégé durchlebt, aber mutig und selbstlos hat er weitergearbeitet, alle persönlichen Sorgen hat er der geliebten Wissenschaft untergeordnet, alle Unbequemlichkeiten hat er auf sich genommen, — und er ist Sieger geblieben.

Welch ein Gewinn für die Wissenschaft, die solche Männer zu ihren Jüngern zählt! Der Chemie ist seit Lavoisier eine stolze Schar führender Geister, bewunderungswürdig in dem unverdrossenen Verfolgen der ihnen vorschwebenden Ziele beschieden gewesen, und wir dürfen uns rühmen, daß es uns auch heute nicht an Männern fehlt, die in der nie versagenden Hingabe an die experimentelle Lösung großer Probleme für alle Chemiker vorbildlich sind.

„*Les théories se passent, l'expérience reste!*" Die Wahrheit dieser vom greisen Berthelot geprägten Worte tritt uns aus der Geschichte unserer Wissenschaft mit überzeugender Deutlichkeit entgegen. So wertvoll glückliche Voraussagungen und geistvolle Spekulationen sein mögen, — das entscheidende Wort spricht zuletzt doch das Experiment. „*La chimie est une science expérimentale*", das ist auch Henri Moissans Leitsatz.

Kaum ist der letzte Versuch zur Isolierung des Fluors abgeschlossen, abgeschlossen wiederum ohne den seit langem ersehnten und mit so vielen Mühen und Opfern angestrebten

Erfolg, da wird das Problem schon von einer neuen Seite in Angriff genommen. Der Forscher unternimmt es jetzt, die Elektrolyse der Flußsäure durchzuführen.

Verschiedene handliche Apparate hatte Moissan im Laufe der vorhergehenden Untersuchungen schon konstruiert, doch ließ sich naturgemäß keiner von diesen zu den neuen Zwecken verwenden, da die Flußsäure ja aus zwei gasförmigen Grundstoffen besteht, deren Trennung im Momente ihre Abscheidung bewerkstelligt werden muß.

Moissan benutzt jetzt ein U-Rohr aus Platin und verschließt beide Schenkel mit paraffinierten Korkstopfen, durch welche die den Strom zuführenden Platindrähte bis auf ungefähr 0,5 cm von der Rundung des U-Rohres entfernt eingeschoben werden; unterhalb der Stopfen wird an jeden Schenkel ein kleines Platinrohr angelötet, durch das die bei der Elektrolyse entwickelten Gase abziehen können.

Alle früheren Versuche Moissans zwangen dazu, die Zersetzung der Flußsäure bei möglichst niederen Temperaturen vorzunehmen; es mußte einesteils verhindert werden, daß das eventuell sich entwickelnde Fluor in einem großen Überschusse der so niedrig siedenden wasserfreien Säure verschwinden konnte, anderenteils mußte man versuchen, die außerordentlich große Reaktionsfähigkeit, die Fluor nach allem, was man bisher von ihm wußte, sicher besaß, durch starke Abkühlung nach Möglichkeit abzuschwächen. Moissan stellt daher seinen Apparat in Methylchlorid, das bekanntlich, wenn man einen trockenen Luftstrom darüber leitet, leicht eine Temperatur von — 50° zu erhalten gestattet.

Die ersten, mit etwas Wasser enthaltender Flußsäure angestellten elektrolytischen Versuche lieferten Moissan kein anderes Resultat, als es früher schon Faraday, Gore und andere erhalten hatten: Die geringe Menge des in der Säure enthaltenen Wassers wird durch den Strom unter Entwicklung von Ozon zersetzt, und dann hört der Stromdurchgang auf; wasserfreie Flußsäure leitet die Elektrizität nicht[81]).

Jetzt macht sich Moissan die beim Arsentrifluorid gewonnenen Erfahrungen zunutze; vielleicht könnte ja wasserfreie Flußsäure ebenso wie Arsentrifluorid durch Kaliumfluorhydrat leitend gemacht werden. Das Experiment bestätigt

diese Annahme. Sorgfältig getrocknetes Kaliumfluorhydrat löst sich in wasserfreier Flußsäure spielend leicht auf, und wirklich, die Lösung leitet den Strom, an jeder Elektrode werden andauernd Gasblasen entwickelt.

Voller Freude stellt Moissan einen neuen Versuch in größerem Maßstabe an. Das Experiment scheint zu gelingen, denn ein Strom von 35 Amp. geht nach Verlauf einer Stunde noch mit derselben Leichtigkeit durch die Flüssigkeit wie zu Beginn. An der Kathode entwickelt sich reiner Wasserstoff. Wie kann nun wohl das Fluor, welches sich an der Anode in Gasform abscheiden muß, nachgewiesen werden? Von Anfang an war Moissan davon überzeugt, daß kristallisiertes Silicium in Fluor unbedingt unter Feuererscheinung in Siliciumfluorid verwandelt werden müsse; also bringt er dieses Präparat an das von der Anode abführende Platinrohr: das Silicium fängt nicht Feuer!

Wie soll dieser neue Mißerfolg wieder zu deuten sein? Sollte Fluor wirklich nicht eine so gewaltige Reaktionsfähigkeit besitzen, wie man ihm zugeschrieben hatte? Nein, das kann nicht möglich sein, denn dann hätte man es sicher schon viel früher isolieren können! Sollte sich aber vielleicht ein anderes Gas an der Anode entwickelt haben? Was könnte das aber sein?

Fast verzweifelt ob seines Mißgeschicks nimmt Moissan den Apparat, den er so voller Hoffnungen gefüllt hatte, eine Stunde später auseinander, um ihn zu erneuten, sicher wieder ergebnislos verlaufenden Versuchen herzurichten. Zunächst wird der Stopfen gelöst, der an der Kathode angebracht ist; er erweist sich, obwohl er von gasförmigem Fluorwasserstoff umspült worden war, als völlig unverletzt, und auch die Elektrode ist nicht im mindesten angegriffen. Doch, was ist das? Der andere Stopfen ist ja bis 1 cm tief verkohlt, und die Anode ist stark korrodiert; es liegt auf der Hand: hier muß ein Gas gewirkt haben, das ganz andere Eigenschaften besitzt als Chlor!

Eine Wiederholung des Versuches in der gleichen Weise ist nun ausgeschlossen. Moissan läßt sich Stopfen aus Flußspat anfertigen, die in die Schenkel des U-Rohres eingeschliffen und zur Aufnahme der Elektroden durchbohrt werden. Gleichzeitig mit dieser Verbesserung der Apparatur ergibt sich eine neue

22*

Schwierigkeit, denn der Zwischenraum zwischen dem Rohr und dem Stopfen muß doch abgedichtet werden. Moissan stellt die Verdichtung mit geschmolzener Guttapercha her und wiederholt sein Experiment. Jetzt muß die Isolierung des Gases gelingen; aber wieder ein Mißerfolg! Kaum ist der Strom einige wenige Minuten durch die Flüssigkeit hindurch gegangen, da schmilzt die Guttapercha an verschiedenen Stellen, der Apparat wird undicht, und der Versuch muß abgebrochen werden. Vielleicht wirkt Schellack besser als Guttapercha? Nein; kein anderes Resultat.

Und nun noch eine Reihe ähnlicher Versuche und ähnlicher Mißerfolge; dann endlich beschließt Moissan jedwedes künstliche Abdichtungsmittel überhaupt auszuschließen, und jetzt — jetzt entströmt dem von der Anode abführenden Platinrohr ein mit wunderbaren, bisher noch nicht beobachteten Eigenschaften begabtes Gas!

Welch' stolze Entdeckerfreude mag damals Henri Moissans Seele durchzogen haben!

Der Apparat, in dem zum ersten Male die Isolierung des Fluors in einwandsfreier Weise gelang, bestand aus dem schon geschilderten Platinrohre (Fig. 1), dessen beide Öffnungen

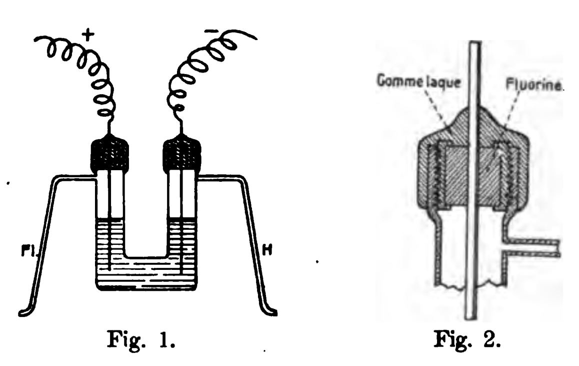


Fig. 1. Fig. 2.

durch je einen Flußspatstopfen (Fig. 2) verschlossen waren, den man in einen hohlen, außen mit Schraubengewinden versehenen Platinzylinder sorgfältig eingepaßt hatte; in jedem Flußspatzylinder war als Elektrode ein Platin-Iridiumdraht von 2 mm Querschnitt und 12 mm Länge so angebracht, daß er ungefähr 3 mm vom Boden des Gefäßes abstand und genügend weit in die zu zersetzende Lösung des Kaliumfluor-

hydrats in wasserfreier Flußsäure eintauchte. Mit Hilfe eines großen Korkstopfens wurde der Apparat in das Bad von Methylchlorid eingesenkt, und dann wurden die Elektroden mit den Polen der Batterie verbunden (Fig. 3).

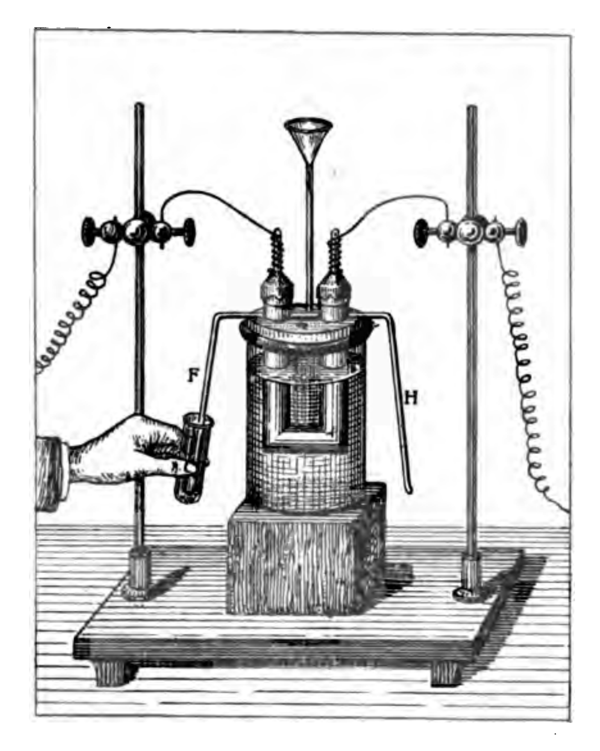


Fig. 3.

Durch einen Bertinschen Unterbrecher konnte der Strom nach Belieben unterbrochen werden; ein in den Stromkreis eingeschaltetes Amperemeter gestattete, die Stromstärke und die Leitfähigkeit der Flüssigkeit jederzeit zu kontrollieren.

Jetzt kam es zunächst darauf an, wasserfreie Flußsäure zu erhalten. Unter Einhaltung einiger neuer Vorsichtsmaßregeln wird sie nach dem Verfahren von Fremy[82]) gewonnen. Nun entsteht eine neue Schwierigkeit: die wasserfreie Flußsäure schnell in den Apparat hinüberzubringen. Für Moissan ist das nach all' den Erfahrungen, die er bisher gesammelt hatte, eine Kleinigkeit.

Das Platinrohr wird sorgfältig getrocknet und dann mit 6 bis 7 g vollständig wasserfreiem Kaliumfluorhydrat beschickt; hierauf werden die Stopfen eingeschraubt und gleichmäßig mit Schellack überzogen, und nun wird der Apparat mit Methylchlorid gekühlt; nachdem mit Hilfe einer Quecksilberluftpumpe 15 bis 16 g der wasserfreien Säure durch eines der beiden Ansatzrohre in das U-Rohr eingesaugt worden sind, wird der von nicht mehr als 20 Bunsen-Elementen[83]) gelieferte Strom geschlossen, und jetzt entwickelt sich an der Kathode reiner Wasserstoff, an der Anode aber das so lange gesuchte Fluor!

An jeder Elektrode können stündlich 1,5 bis 2 l Gas erhalten werden; wenn aber das Experiment zu lange fortgesetzt wird und in dem U-Rohre nicht mehr genügend Flußsäure vorhanden ist, um die beiden Gase zu trennen, dann vereinigen sie sich in dem Apparate selbst unter heftiger Detonation. Nimmt man den Apparat nach Beendigung des Versuches auseinander, so findet man, daß die Flußsäure eine kleine Menge Platinfluorid gelöst und einen schwarzen, aus Iridium und Platin bestehenden Schlamm suspendiert enthält. Die Kathode ist unverletzt geblieben, die Anode dagegen angefressen und läuft in eine Spitze aus; sie kann gewöhnlich nur noch ein zweites Mal zum gleichen Versuche dienen.

Da durch den Zusatz von Kaliumfluorhydrat die Elektrolyse der Flußsäure gelang, lag es nahe, zu versuchen, ob es nicht möglich sei, das Salz selbst zu gleichen Zwecken zu verwenden. Das Experiment gelingt; das mit großer Sorgfalt bereitete Salz schmilzt bei etwa 140° zu einer etwas zähen, farblosen Flüssigkeit, die, in dem oben beschriebenen U-Rohre der Einwirkung des Stromes unterworfen, unter Entwicklung von Fluor zerlegt wird. Zur Isolierung des Elements eignet sich aber diese Verbindung nicht so gut wie ihre Lösung in Flußsäure, denn die geschmolzene Masse bläht sich beim Durchgange des Stromes so stark auf, daß sie z. T. in die Gasableitungsrohre überdringt, und bei 140° wird das Platin so stark angegriffen, daß der kostbare Apparat sicher verloren sein würde, wollte man das Experiment weiter fortsetzen.

Noch galt es nachzuweisen, daß das an der Anode gewonnene Gas tatsächlich Fluor ist. Wie Moissan diesen Beweis in ele-

ganter und einwandsfreier Weise erbracht hat, haben wir früher schon geschildert[84]).

Mit heller Begeisterung begibt sich der glückliche Forscher sogleich daran, die charakteristischen Eigenschaften des endlich isolierten Elementes zu ergründen. Das farblose, durchdringend und sehr unangenehm, etwa wie unterchlorige Säure riechende Gas hat zwar höchst unangenehme physiologische Wirkungen, indem es die Schleimhaut des Rachens und die Augen stark angreift; doch was kümmert das Henri Moissan?

Welch' ungeheuer große chemische Reaktionsfähigkeit besitzt dieses Fluor. Kein anderer Grundstoff kann ihm irgendwie an die Seite gestellt werden; kaum ein Element oder eine Verbindung, die von dem neuen Gase nicht angegriffen würden!

Schwefel und Selen schmelzen und entzünden sich sofort, wenn sie mit Fluor zusammentreffen; Tellur verbindet sich mit dem Gase unter Feuererscheinung und starker Nebelbildung; Phosphor entzündet sich und bildet ein Gemenge von Trifluorid und Penta- oder Oxyfluorid; gepulvertes Arsen und Antimon reagieren unter Feuererscheinung; Jod verbrennt mit fahler Flamme zu einer farblosen Verbindung, während Fluor im Joddampfe mit heller Flamme verbrennt; auch Brom wird, zuweilen unter Explosion, entfärbt; kristallisiertes Silicium fängt Feuer und verbrennt mit lebhaftem Glanze und unter Funkensprühen zu Siliciumfluorid; gepulvertes Bor wird vollständig glühend, und das entstehende Gas raucht heftig an der Luft.

Metalle werden im allgemeinen weniger energisch angegriffen, da die entstehenden Verbindungen nicht flüchtig sind und so die weitere Einwirkung verhindern. Kalium und Natrium reagieren bei gewöhnlicher Temperatur unter Feuererscheinung; Magnesium und Aluminium werden oberflächlich angegriffen; erhitzt man aber Aluminium vorher auf dunkle Rotglut, so erfolgt die Einwirkung unter lebhafter Feuererscheinung; pulverförmiges Eisen und Mangan verbrennen in der Wärme unter Funkensprühen; Blei und Zinn bedecken sich in der Kälte mit weißem Fluorid; Quecksilber verwandelt sich bei gewöhnlicher Temperatur vollständig in das gelbgefärbte Fluorid; Silber überzieht sich bei gelinder Temperaturerhöhung mit einer Schicht von Silberfluorid; Gold und

Platin werden in der Kälte nicht, wohl aber bei 300° bis 400° unter Bildung der entsprechenden Fluoride angegriffen.

Daß Wasserstoff mit Fluor sehr energisch reagiert, hatte Moissan schon bei der Isolierung des Elementes[85]) gefunden.

Auch die meisten Halogenverbindungen werden durch das neue Gas verändert: festes Kaliumjodid wird sofort geschwärzt; Blei- und Quecksilberjodid werden zerlegt; geschmolzenes Kaliumchlorid wird bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von Chlor angegriffen; trockenes Silberchlorid färbt sich gelb; Kaliumbromid wird unter lebhafter Entwicklung von Bromdämpfen zersetzt, und Phosphorpentachlorid wird unter Feuererscheinung zerlegt, während dichte, weiße Dämpfe entweichen.

Ein Kristall von Jodoform entzündet sich in dem neuen Gase und Jod verflüchtigt sich; auch Schwefelkohlenstoff entzündet sich sofort. Alle Wasserstoff enthaltenden organischen Verbindungen werden zerstört; Alkohol, Äther, Benzol, Terpentinöl, Petroleum entzünden sich in dem Gase; Kork wird verkohlt und entzündet sich zum Schlusse.

Und nun noch eine höchst interessante Reaktion: Kaltes Wasser wird durch Fluor unter Bildung von Flußsäure und Entwicklung von ozonisiertem Sauerstoff zerlegt.

„*En resumé, le fluor est un corps gazeux, possédant une activité chimique supérieure à celle de tous les autres corps simples connus. A cause de ses puissantes affinités, il permettra évidemment d'importantes réactions*“ [86]).

Die dieser umfangreichen Abhandlung im nächsten Jahre (1888) folgenden Veröffentlichungen des genialen Experimentators bringen aber noch keine weiteren Mitteilungen über neue, wichtige Reaktionen des Fluors selbst. Wäre das auch zu erwarten? Sicher nicht, denn bei Untersuchungen dieser Art werden interessante Beobachtungen in Hülle und Fülle gesammelt, so daß die Sichtung des Tatsachenmaterials nur nach und nach erfolgen kann; nebenher werden ältere Versuche, die zu späterer Bearbeitung zurückgestellt worden waren, wieder aufgenommen und zahlreiche ergänzende Experimente ausgeführt.

Es ist wohl selbstverständlich, daß Moissan denjenigen Reaktionen, die sich beim Auflösen von Kaliumfluorhydrat in wasserfreier Flußsäure abspielen, sein Interesse besonders

zuwendet, und festzustellen versucht, welche Verbindungen überhaupt Kaliumfluorid mit Fluorwasserstoff zu bilden vermag.

Er zeigt[87]), daß neben dem von Berzelius[88]) entdeckten und von Fremy[89]), Borodine[90]), Strohmeyer[91]), Gibbs[92]), Gore[93]) und Guntz[94]), sowie von ihm selbst eingehend untersuchten Monofluorhydrat, KF,HF, noch ein Di- und Trifluorhydrat, KF,2HF und KF,3HF existieren.

Moissan gewinnt die beiden neuen Verbindungen durch Auflösen von sorgfältig getrocknetem Monofluorhydrat in den entsprechenden Mengen wasserfreier Flußsäure und das Trifluorhydrat außerdem noch dadurch, daß er die berechneten Mengen der beiden Komponenten im geschlossenen Platintiegel auf 85° erwärmt. Die Fluorhydrate werden durch Abkühlen in Form weißer Kristalle erhalten, die an der Luft beständig Nebel von Fluorwasserstoff entwickeln und beim stärkeren Erhitzen wieder in ihre Bestandteile zerlegt werden können.

Kaum sind diese interessanten Verhältnisse klar gelegt worden, da erscheinen Mitteilungen über neue eigenartige Versuche: der Anorganiker Moissan bewegt sich plötzlich auf organischem Gebiete, und auch hier hat er nennenswerte Erfolge zu verzeichnen.

Teils allein, teils in Gemeinschaft mit Meslans berichtet er über die bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf Silberfluorid erhaltenen Resultate.

Mit der Darstellung von Äthylfluorid hatten sich schon Scheele[95]), Gehlen[96]), Reinsch[97]) und Fremy[98]) beschäftigt; ernstlich kommen jedoch nur die Arbeiten der beiden letztgenannten Forscher in Betracht. Reinsch beschreibt die Verbindung als eine Flüssigkeit, die man dadurch erhalte, daß man Weingeist mit Flußsäure sättigt und das Gemisch destilliert; Fremy gewann dagegen beim Erhitzen eines Gemenges von Kaliumfluorhydrat und Kaliumäthylsulfat ein Gas.

Moissan[99]) lehrt, daß das Produkt zweckmäßig durch Auftropfen von Äthyljodid auf Silberfluorid dargestellt wird. Reines Äthylfluorid ist ein farbloses, ätherisch riechendes Gas, das sich unter gewöhnlichem Drucke bei — 48° und unter acht Atmosphären bei + 18° verflüssigen läst; flüssiges Äthylfluorid greift Glas nicht an, löst geringe Mengen von Phosphor und von Schwefel und verwandelt sich, wenn der Druck nachläßt,

vorübergehend in eine schneeartige Masse. Das Gas löst sich in zahlreichen Flüssigkeiten, verbrennt mit blauer Flamme unter Entwicklung von Fluorwasserstoff, mit wenig Sauerstoff gemischt unter geringer Abscheidung von Kohle und mit viel Sauerstoff unter Detonation. Kalilauge wirkt bei 100° zersetzend ein; es bilden sich Kaliumfluorid, Alkohol und vorzüglich Äther. Chlor vermag im Dunkeln selbst im Verlaufe mehrerer Stunden nicht zu reagieren; umgekehrt aber setzt Fluor aus Äthylchlorid Chlor in Freiheit.

Weiter stellt Moissan fest[100]), daß das Gas bei mehrstündigem Erhitzen in einem gläsernen Knierohr neben wenig Siliciumfluorid ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen liefert. Durch schwache Induktionsfunken tritt Zerlegung in Fluorwasserstoff, Äthylen und wenig Acetylen, durch starke Funken Zersetzung in Acetylen, Äthylen, Propylen u. s. w. unter gleichzeitiger Abscheidung von Kohle ein. In ähnlich komplizierter Weise zerfällt das Gas auch, wenn es durch eine glühende Platinröhre geleitet wird.

Schließlich wird das Fluorid noch auf seine physiologischen Eigenschaften hin untersucht; es besitzt wohl, wie das Äthylchlorid, anästhetisierende Eigenschaften, ruft aber bei kleineren Tieren sehr schnell toxische Wirkungen hervor[101]).

Moissan und Meslans[102]) stellen nun in gleicher Weise durch Einwirkung von Methyl- oder Isobutyljodid auf Silberfluorid Methyl- und Isobutylfluorid dar.

Methylfluorid, bereits von Dumas und Peligot[103]) beim gelinden Erwärmen von Kaliummethylsulfat und Kaliumfluorid rein erhalten[104]), erweist sich als ein sehr beständiges Gas, das bei gewöhnlicher Temperatur unter einem Drucke von 32 Atmosphären in den flüssigen Zustand übergeführt und von Kalilauge erst beim Erhitzen im geschlossenen Rohre bei 120° angegriffen wird.

Isobutylfluorid bildet bei 16° eine farblose, wenig angenehm riechende Flüssigkeit, die Schwefel und Phosphor nur schwierig, Jod und Brom dagegen mit Leichtigkeit löst. Sowohl das flüssige als das gasförmige Fluorid greifen Glas nicht an; beim Anzünden verbrennt das Gas unter Abscheidung von Ruß und Entwicklung von Fluorwasserstoff.

In der Zwischenzeit hatten die Untersuchungen Moissans

über das Fluor selbst einen guten Fortgang genommen, so daß er jetzt imstande ist, neue interessante Beobachtungen zu veröffentlichen.

Um die Wärmetönung bei der Vereinigung des Fluors mit Wasserstoff zu bestimmen, hatte er sich mit seinem großen Fachgenossen Berthelot, der neben Julius Thomsen und Friedrich Stohmann die wichtigsten Untersuchungen auf thermochemischen Gebiete ausgeführt hat, zu gemeinsamer Arbeit verbunden.

In der ersten vorläufigen Mitteilung[105]) berichten die beiden Forscher nur ganz kurz über ihre Resultate; aber wenig später[106]) erfahren wir, welch' große Mühe es gekostet hat, zu den gesuchten Wärmewerten zu gelangen. Berthelot und Moissan verfuhren nach zahlreichen Mißerfolgen schließlich so, daß sie Fluor von einer titrierten, überschüssiges Alkali enthaltenden Lösung von Kaliumsulfit absorbieren ließen, wobei sich Kaliumsulfat und -fluorid bilden; nach Beendigung des Versuches bestimmten sie die Menge des absorbierten Fluors dadurch, daß sie die Flüssigkeit mit Salzsäure ansäuerten und die nicht verbrauchte schweflige Säure mit Jodlösung zurücktitrierten. Die Differenz zwischen dem Anfangs- und Endtiter entspricht dem Gewichte des Fluors, und ebenso verhält es sich mit den entwickelten Wärmemengen.

Mit Hilfe dieser wohl umständlichen, experimentell aber äußerst geschickt durchgeführten Methode wird gefunden, daß bei der Reaktion: $H + F$ (Gas) $=$ HF (Gas) . . . . $+ 38.6$ Kalorieen und bei der Reaktion: $H + F$ ($+$ Wasser) $=$ HF (gelöst) . . . . $+ 50,4$ Kalorieen entwickelt werden.

Diese Zahlen übertreffen weit die entsprechenden Werte für andere Wasserstoffverbindungen, z. B. für Wasser und für Chlorwasserstoff, und stehen mit der außerordentlich großen Reaktionsfähigkeit des Fluors in Einklang.

Von dem Augenblick an, in dem ihm die Isolierung des Elementes zum ersten Male gelang, war Moissan unausgesetzt darauf bedacht, seine Methode zu vereinfachen und zu verbessern, und wenn irgend möglich, ein Verfahren ausfindig zu machen, nach dem Fluor auf chemischem Wege in Freiheit gesetzt werden könnte. Dahin zielende Versuche sind es, über die wir jetzt Näheres erfahren.

Früher hatten schon mehrere Forscher, allerdings vergeb-

lich, versucht, wasserfreies Platinfluorid darzustellen, denn nach Analogie zwischen den Fluoriden und Chloriden konnte es nicht unwahrscheinlich sein, daß Platinfluorid bei höherer Temperatur in seine Bestandteile zerfallen und somit die Isolierung des Fluors ermöglichen würde. Speziell Fremy hatte sich sehr große Mühe in dieser Beziehung gegeben, mußte aber schließlich sagen[107]: „*Quant aux fluorures d'or et de platine qui auraient probablement donné du fluor par la calcination, si j'avais pu les obtenir à l'état anhydre, il m'a été impossible de les produire en unissant l'acide fluorhydrique aux oxydes hydratés d'or et de platine.*"

Was auf nassem Wege nicht möglich war, kann Moissan, da er über die Elemente gebietet, durch direkte Vereinigung von Platin und Fluor erreichen. Er hatte schon[108]) gefunden, daß Platin von Fluor erst beim Erwärmen, aber dann mit Leichtigkeit angegriffen wird, und zeigt nun[109]), daß das Metall mit reinem Fluor erst bei 500° bis 600°, mit dem Fluorwasserstoff enthaltenden Gase dagegen schon bei 100° reagiert.

Zur Darstellung des Fluorides PtF_4 bringt er einen Bündel von Platindrähten in ein dickes Platin- oder Flußspatrohr und leitet bei dunkler Rotglut Fluor hindurch. So erhält er eine dunkelrotgefärbte geschmolzene Masse, — bei Verwendung des Platinrohres findet sich in diesem eine ziemlich große Menge des geschmolzenen Fluorids vor — oder kleine, gelblichbraungefärbte Kristalle, die außerordentlich hygroskopisch sind und Glas energisch angreifen. Mit wenig Wasser bildet die Verbindung zunächst eine fahlrotgefärbte Lösung, die sich aber sehr rasch von selbst erhitzt, wobei es zur Bildung von Platinhydroxyd und Fluorwasserstoff kommt. Hierdurch wird es erklärlich, weshalb Moissans Vorgänger die Verbindung auf nassem Wege niemals gewinnen konnten.

Die Annahme Fremys, daß das Fluorid sich beim Glühen unter Entwicklung von Fluor zerlegen lassen würde, erweist sich als richtig. Bei heller Rotglut entweicht tatsächlich Fluor, denn in dem Gase verschwindet kristallisiertes Silicium unter Feuererscheinung; das zurückbleibende Platin ist kristallinisch.

Gleichzeitig weist Moissan darauf hin, daß Gold unter denselben Bedingungen ein sehr dunkel gefärbtes Fluorid liefert, das beim Erhitzen ebenfalls in Metall und Fluor zerfällt.

Noch eine andere Reaktion, nämlich die Einwirkung von Chlor auf Quecksilberfluorid, hatte Fremy[110]) vergeblich zur Isolierung des Fluors zu verwerten gesucht. Moissan [111]) wiederholt diese Versuche mit Hilfe eines kostbaren, ganz aus Flußspat bestehenden Apparates, ohne aber bessere Resultate zu erzielen als sein Lehrer. Zwar gelingt es ihm, was zu Fremys Zeiten unmöglich war, die Hauptschwierigkeit des Versuches, die Darstellung von wasserfreiem Quecksilberfluorid, fast ganz dadurch zu überwinden, daß er das Präparat in gasförmigem Fluorwasserstoff bei 130° von den letzten Spuren Wasser beinahe vollständig zu befreien vermag, aber bei der Einwirkung von Chlor bildet sich bei 350° nur eine geringe Menge Quecksilberfluorchlorid und Fluor wird nicht in Freiheit gesetzt.

Andere Versuche, auf rein chemischem Wege zum Fluor zu gelangen, mußten nach allen bisherigen Erfahrungen als gleich aussichtslos erscheinen; andererseits bedarf Moissan aber zur Fortsetzung seiner Studien bedeutend größerer Mengen von Fluor, als sie sein Apparat zu liefern vermag. So entschließt er sich dazu, ein Platingefäß von größeren Dimensionen anfertigen zu lassen[112]). Er wählt ein etwa 160 ccm fassendes U-Rohr (Fig. 4), das ungefähr 100 ccm Flußsäure bequem zu zerlegen gestattet und verschließt die beiden Zylinder, wie früher, mit Flußspatstopfen, die mit Hilfe eines sie umgebenden, starken Platinblechs fest in die Öffnungen des an seinen beiden oberen Enden mit Gewinden versehenen Platinrohres eingeschraubt werden. Als Elektroden dienen besonders geformte Drähte aus reinem Platin, die durch eine senkrechte Bohrung der Flußspatstopfen, also vollkommen isoliert, in das U-Rohr eingeführt werden. Messingverschraubungen, an den oberen Enden der Schenkel einerseits und an den Köpfen der Flußspatzylinder andererseits angebracht, sowie ein zwischen ihnen liegender

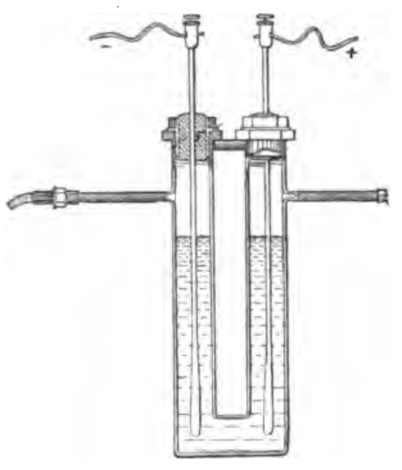


Fig. 4.

Bleiring sorgen für den hermetischen Verschluß des Apparates. Da das Platingefäß mehr Flußsäure enthält, als an einem Tage zersetzt werden kann, so versieht der Forscher die beiden Gasableitungsrohre mit metallenen Kopfschrauben; so kann das mit Flußsäure angefüllte U-Rohr, wenn nötig, vollständig verschlossen und im Eisschranke beliebig lange Zeit aufbewahrt werden.

Zur Erzielung der für die Elektrolyse notwendigen, niedrigen Temperatur wird teils, wie früher, Methylchlorid, teils eine aus Eis und Kochsalz bereitete Kältemischung verwendet.

Die Elektrolyse hätte nun begonnen werden können, aber Moissan braucht zu einigen physikalischen Bestimmungen reines, d. h. von Fluorwasserstoff freies Fluor; da außerdem die kurz vorher beendete Untersuchung über das Platinfluorid[113]) gelehrt hatte, daß es auch in chemischer Hinsicht nicht gleichgültig ist, ob das Gas Spuren von Fluorwasserstoff enthält oder nicht, so verfährt der Forscher jetzt folgendermaßen. Er schraubt an das das Fluor ableitende Rohr eine kleine 40 ccm fassende Platinschlange, die er mit Methylchlorid auf ungefähr —50° abkühlt, und mit zwei Natriumfluorid enthaltenden Platinröhren luftdicht verbindet (Fig. 5). Auf diese Weise gelingt es, in der Schlange schon fast die gesamte Menge der Dämpfe zur Flüssigkeit zu kondensieren und die letzten Spuren des mitgerissenen Fluorwasserstoff von dem viel energischer als das Kaliumsalz wirkenden Natriumfluorid vollständig absorbieren zu lassen. Nun wird der aus 90 bis 100 ccm Flußsäure und 20 bis 25 g Kaliumfluorhydrat bestehende Röhreninhalt durch den von 26 bis 28 Bunsen-Elementen gelieferten Strom zersetzt.

Das hierbei entwickelte Fluor erweist sich als sehr rein, zeigt alle schon erwähnten Reaktionen und kann durch kleine, biegsame Platinröhrchen in die zu seiner Aufnahme bestimmten Apparate geleitet werden.

Mit Hilfe des so gewonnenen reinen Gases ermittelt Moissan die zu 1,316 berechnete Dichte des Fluors zu 1,26.

Er bestimmt ferner[114]) in einer 0,5 bis 1 m langen Platinröhre, deren Enden mit durchsichtigen Flußspatplatten verschlossen sind, die Farbe des Gases und findet, daß Fluor in einer 50 cm dicken Schicht deutlich grünlichgelbgefärbt erscheint.

Die Farbe ist schwächer als diejenige einer gleich dicken Schicht von Chlorgas und spielt außerdem mehr ins Gelbe.

Läßt man zu dem Fluor in der Röhre ein wenig Wasser

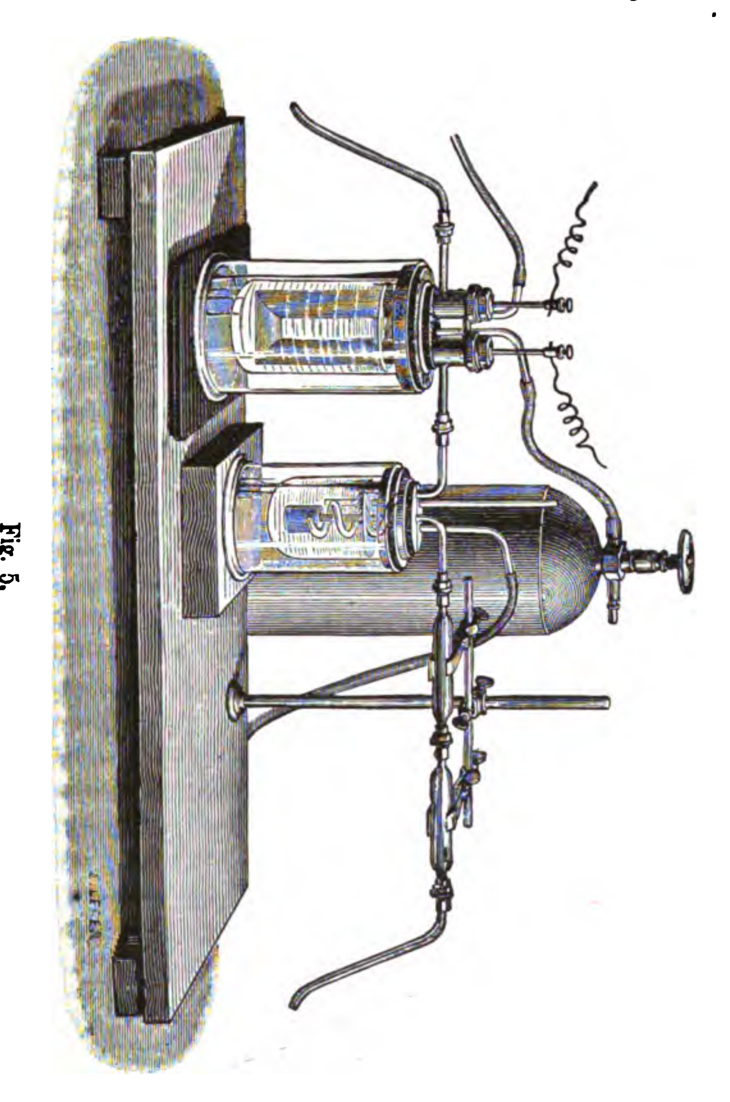


Fig. 5.

treten, so wird Ozon von so hoher Konzentration gebildet, daß der Inhalt des Rohres tief indigoblau gefärbt erscheint.

In einer 1 m dicken Schicht zeigt Fluor bei der spektroskopischen Untersuchung keine Absorptionsstreifen. Moissan

untersucht daher das Funkenspektrum des Gases. Zu diesem Zwecke verwendet er ein dem soeben erwähnten ähnliches Platinrohr, durch dessen Flußspatstopfen dicke Gold- oder Platindrähte als Elektroden eingeführt wurden; mittels einer kurzen, seitlich angebrachten und ebenfalls mit einer durchsichtigen Flußspatplatte verschlossenen Röhre konnten die zwischen den Elektroden überspringenden Funken beobachtet werden. Auf diese Weise konstatiert der Forscher 13 sämtlich im Rot des Spektrums liegende Linien, von denen Salet[115]) einige bereits im Spektrum des Siliciumfluorids gesehen hatte.

Nachdem Moissan nochmals die bei der Untersuchung von Arsen- und Phosphortrifluorid erhaltenen Ergebnisse zusammenfassend geschildert[116]) und mitgeteilt hat, daß er Phosphortrifluorid auch noch durch Erhitzen von Zinkfluorid und Phosphortribromid gewinnen konnte, macht er uns bald mit neuen wichtigen Reaktionen des Fluors bekannt.

Außerordentlich interessante Resultate ergab die Untersuchung über das Verhalten von Fluor gegen die verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffs[117]). Im Gegensatze zu Chlor ist Fluor imstande, sich direkt mit Kohlenstoff zu vereinigen, aber die verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen verhalten sich verschieden gegen das neu isolierte Element.

Bringt man reinen und trockenen, nicht geglühten Lampenruß mit Fluor in Berührung, so tritt bei gewöhnlicher Temperatur sofort Reaktion unter Erglühen ein. Leichte Holzkohle kann sich unter den gleichen Bedingungen ebenfalls von selbst entzünden; zuerst scheint sich das Fluor auf der Kohle zu verdichten, plötzlich aber tritt Entflammung unter lebhaftem Funkensprühen ein. Besitzt die Kohle ein etwas höheres spezifisches Gewicht und befindet sich kein Staub auf ihrer Oberfläche, so muß man, um die Reaktion einzuleiten, die Temperatur auf 50° bis 60° erhöhen; erglüht dann aber die Kohle an einem Punkte, so verbreitet sich die Feuererscheinung schnell über die ganze Masse. Graphit aus Gußeisen muß bis auf eine der dunklen Rotglut nahe liegende Temperatur erhitzt werden, um mit Fluor in Reaktion zu treten, und Ceylongraphit, den man vorher durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd gereinigt hat, entzündet sich erst bei einer noch etwas höheren Temperatur. Retortenkohle brennt

in Fluor erst bei Rotglut, und Diamant endlich wird auch bei dieser Temperatur nicht verändert.

Bei allen diesen Reaktionen bildet sich ein Gas, dessen Eigenschaften jedoch mit den Versuchsbedingungen wechseln; meist handelt es sich um ein Gemenge mehrerer Kohlenstoff-Fluorverbindungen von verschiedener Zusammensetzung.

Aus leicht angreifbarem Kohlenstoff, bei nicht zu hoher Temperatur und bei Gegenwart von überschüssigem Fluor erhält man zum größten Teile Kohlenstofftetrafluorid, ein Gas, das sich unter 5 Atmosphären Druck bei 10° verflüssigen läßt, von wässriger Kalilauge etwa zur Hälfte, von alkoholischer Kalilauge vollständig unter Bildung von Kaliumfluorid und Kaliumkarbonat absorbiert wird und unter der Einwirkung des Induktionsfunkens keine Veränderung erleidet. Das gleiche Produkt entsteht übrigens auch dann, wenn man Dämpfe von Kohlenstofftetrachlorid bei 300° über Silberfluorid leitet.

Ein anderes gasförmiges Kohlenstofffluorid wird dadurch erhalten, daß man Fluor durch eine mit überschüssigem Kohlenstoff gefüllte, rot glühende Platinröhre schickt; das hierbei entstehende Gas wird weder von wässriger, noch von alkoholischer Kalilauge absorbiert und läßt sich bei 10° erst unter einem Drucke von 19 bis 20 Atmosphären zu einer Flüssigkeit verdichten[118]).

Moissans nächste Versuche[119]) lehren, daß man das Kohlenstofftetrafluorid nicht allein nach den soeben beschriebenen Methoden — d. h. durch Einwirkung eines Überschusses von Fluor auf Kohlenstoff bei niederer Temperatur oder durch Erhitzen von Silberfluorid im Dampfe von Kohlenstofftetrachlorid — gewinnen kann, sondern daß sich diese Verbindung auch noch unter anderen Verhältnissen bildet. Bei der Einwirkung von Fluor auf Kohlenstofftetrachlorid entsteht ein Gemenge von Chlor und Tetrafluorid; Chloroform absorbiert Fluor teilweise und liefert neben anderen Verbindungen auch Tetrafluorid; beim Durchleiten von Methan und Fluor durch eine Platinröhre erfolgt Entzündung, Abscheidung von Kohlenstoff und Bildung verschiedener Kohlenstofffluoride, unter denen das Tetrafluorid nachgewiesen werden kann.

Zur Darstellung der Verbindung eignet sich allerdings ausschließlich die Einwirkung von Kohlenstofftetrachlorid auf Silber-

fluorid; man braucht das hierbei entstehende Gas nur mit Kautschukstücken in Berührung zu bringen, um es von den letzten Spuren des mitgerissenen Tetrachlorids zu befreien, dann in Alkohol zu lösen, um eine Kohlenstoff-Fluorverbindung von höherer Dichte zu entfernen, und hierauf den Alkohol zu erwärmen: dann entweicht das Tetrafluorid, und es ist schließlich nur noch nötig, das Gas zur Beseitigung der Alkoholdämpfe mit rauchender Schwefelsäure zu behandeln, um es absolut rein zu erhalten. Unbedingt notwendig ist, daß die Darstellung in einem Metallapparate erfolgt; in Gefäßen aus Glas wird ein Produkt erhalten, das aus Tetrafluorid, Siliciumfluorid, Kohlendioxyd und einem Kohlenstofffluorid von höherem spezifischen Gewichte besteht, da die Verbindung, in der Wärme mit Glas in Berührung, nach der Gleichung: $CF_4 + SiO_2 = CO_2 + SiF_4$ zerfällt.

Die zu 3,03 berechnete Dichte des reinen Gases ermittelt Moissan experimentell zu 3,09; er findet, daß das Fluorid sich unter gewöhnlichem Drucke bei —15°, unter 4 Atmosphären bei +20° zu einer Flüssigkeit verdichten läßt, daß es beim Erhitzen mit Natrium unter Abscheidung von Kohlenstoff und Bildung von Natriumfluorid zerlegt und von absolutem Alkohol besonders leicht gelöst wird. Hiermit stimmt die schon erwähnte interessante Beobachtung, daß das Tetrafluorid von alkoholischer Kalilauge unter Bildung von Kaliumfluorid und -karbonat vollständig absorbiert wird, überein.

Bald darauf berichtet Moissan[120]) kurz über eine neue Darstellungsweise des Phosphoroxyfluorids, nach der das Gas unendlich viel leichter und einfacher als früher[121]) und in beliebig großen Quantitäten gewonnen werden kann. Man braucht nur in einem passenden Metallapparate Phosphoroxychlorid auf sorgfältig (bei 300°) entwässertes Zinkfluorid auftropfen zu lassen, um schon bei gewöhnlicher Temperatur einen regelmäßigen Strom des Oxyfluorids zu erhalten. Zur Kondensation des mitgerissenen Phosphoroxychlorids leitet man das Gas erst durch eine auf —20° abgekühlte Messingvorlage und dann noch durch ein mit Zinkfluorid gefülltes Glasrohr. Da nun größere Mengen des Phosphoroxyfluorids zur Verfügung stehen, bestimmt Moissan die Dichte; er findet sie zu 3,69 in Übereinstimmung mit dem berechneten Werte 3,63.

Das Verbindungsgewicht des Fluors war wohl schon

wiederholentlich, und zwar von Berzelius[122]), Louyet[123]), Fremy[124]), Dumas[125]) und de Luca[126]) ermittelt, aber doch nicht mit genügender Sicherheit bestimmt worden; die von den einzelnen Forschern erhaltenen Zahlen schwankten im ganzen zwischen 18,85 und 19,19, also in recht weiten Grenzen.

Verschiedene Erwägungen bezüglich der Dichte der von ihm neu entdeckten gasförmigen Fluorverbindungen geben Moissan die Veranlassung, das Atomgewicht des Fluors neu zu bestimmen[127]). Er bereitet sich sorgfältig ganz reines Natrium-, Calcium- und Baryumfluorid und zersetzt diese Salze in einer Platinretorte mit Schwefelsäure. So findet er unter Verwendung von Natriumfluorid Zahlen, die zwischen 19,04 und 19,08 liegen; Baryumfluorid liefert zwischen 19,05 und 19,09 schwankende Werte, und durch die Zersetzung des Calciumfluorids endlich ergibt sich das Atomgewicht des Fluors zu 19,02 bis 19,08.

Der Forscher zieht aus diesen drei Bestimmungsreihen den Schluß, daß das Verbindungsgewicht des Elements sehr nahe an 19 liegen müsse; auf Grund der mit Natrium- und Calciumfluorid erhaltenen Resultate, die Moissan für genauer hält als die mit Hilfe des Baryumsalzes gefundenen, setzt er die wichtige Konstante des Fluors zu 19,05 fest.

Fast zu gleicher Zeit hat Moissan, und zwar in Gemeinschaft mit Henri Becquerel, eine andere sehr interessante und wichtige Untersuchung zu Ende geführt[128]).

Es war schon lange bekannt, daß verschiedene Sorten von Flußspat, unter ihnen besonders der sogenannte Antozonit, beim Zerschlagen einen eigenartigen Geruch entwickeln, und verschiedene Hypothesen waren zur Erklärung dieser merkwürdigen Tatsache aufgestellt worden. Schafhäutl[129]) glaubte, daß der Geruch von unterchloriger Säure herstamme, Schroetter[130]) schrieb ihn der Gegenwart von Ozon, Schoenbein[131]) derjenigen von Antozon zu, und Wyrouboff[132]) nahm an, daß irgendein Kohlenwasserstoff die Ursache dieser Erscheinung sei; nur Kenngott[133]) und später Loew[134]) vermuteten, daß der Geruch von einer kleinen Menge freien Fluors herrühren könnte.

Becquerel und Moissan fanden in der Sammlung des muséum d'histoire naturelle einen Flußspat, der von Quincié bei Villefranche-sur-Saône stammte und die erwähnte charakteristische Eigenschaft in hohem Maße besaß. Schon die ersten

Versuche, die Moissan anstellt, beweisen ihm, dem einzigen, der aus eigener Erfahrung das Fluor kennt, daß in dem Gase sicher sein Element mit anwesend sein muß, und als er mit Becquerel feststellen kann, daß gelinde erwärmtes, fein gepulvertes Silicium mit dem auffallend riechenden Gase unter Bildung von Siliciumfluorid reagiert, und daß der untersuchte Flußspat beim Aufbewahren unter Wasser Flußsäure bildet, da ist jeder Zweifel behoben. Die von Kenngott und von Loew geäußerten Ansichten werden durch die Untersuchungen von Becquerel und Moissan als richtig erwiesen.

Nachdem Moissan die bei der Revision des Atomgewichtes vom Fluor angewandten Methoden zur Gewinnung von kristallisiertem Calcium- und Baryumfluorid ausführlich beschrieben hat[135]) — er bereitet die Salze aus sehr verdünnter, siedend heißer Lösung, da sonst nur amorphe Niederschläge erhalten werden —, berichtet er, zu einer Zeit, da er sich schon intensiv mit Bor und dessen Verbindungen beschäftigt[136]), über die Darstellung und die Eigenschaften des Silberfluorids[137]).

Durch eine Modifikation des von Gore[138]) beschriebenen Verfahrens, nämlich dadurch, daß er die Lösung des mit großer Sorgfalt rein dargestellten Silberkarbonats in Flußsäure nicht über freiem Feuer eindampft, sondern über Schwefelsäure langsam verdunsten läßt, erhält Moissan zum ersten Male reines Silberfluorid, das nun nicht schwarz, sondern hellgelb gefärbt ist, so elastisch wie Horn erscheint und sich ganz im Gegensatze zu den anderen Silberhalogeniden in Wasser ohne den geringsten Rückstand löst; das nach der Methode von Gore zum Vergleiche dargestellte Produkt verdankt seine dunkle Färbung einer Beimengung von Silber und von Silberoxyd.

Das reine Produkt schmilzt bei 435° und reagiert sehr energisch und elegant mit einigen Chloriden. Für Moissan selbst sind folgende Reaktionen besonders wertvoll: Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid entsteht neben Silberchlorid das früher[139]) auf so umständliche Weise gewonnene Phosphorpentafluorid; beim mäßigen Erhitzen von Silberfluorid mit Phosphortrichlorid entweicht Phosphortrifluorid, das so nun auch leicht in beliebigen Mengen erhalten werden kann. Analog verläuft, wenn auch erst im geschlossenen Rohre, die Einwirkung von Phosphoroxychlorid, indem Silberchlorid und Phosphoroxy-

fluorid gebildet werden; Siliciumchlorid verwandelt sich unter dem Einflusse von Silberfluorid in Siliciumfluorid, und Bortrichlorid wird unter Feuererscheinung in Bortrifluorid übergeführt.

Auch die früher[140]) schon untersuchte Einwirkung von rotglühendem Platinschwamm auf Phosphorpentafluorid wird noch einmal gründlich studiert[141]). Moissan findet, daß sich, falls die Reaktion in einem sehr stark erhitzten Platinrohre vorgenommen wird, in dem kälteren Teile der Röhre eine kristallinische, an feuchter Luft sehr leicht veränderliche Substanz abscheidet, die voraussichtlich der von Schützenberger[142]) entdeckten Verbindung $PtCl_2,PCl_3$ entspricht, aber in analysenreinem Zustande nicht erhalten werden kann.

Noch eine andere interessante Reaktion klärt der Forscher gleichzeitig auf, indem er sich mit der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Flußsäure beschäftigt[143]).

Bailey und Fowler[144]) hatten im Jahre 1888 gefunden, daß Phosphorsäureanhydrid mit Chlorwasserstoff unter Bildung von Phosphoroxychlorid und Metaphosphorsäure reagiert, und Thorpe[145]) hatte der Anschauung Ausdruck gegeben, daß dann wahrscheinlich auch bei der Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Phosphorpentoxyd nicht, wie Mallet[146]) angegeben hatte, Pentafluorid, sondern Phosphoroxyfluorid entstehen würde.

Moissan bestätigt die Vermutung Thorpes, denn beim Zusammenbringen von wasserfreier Flußsäure und Phosphorsäureanhydrid in einem Metallrohre und bei einer $+19{,}5^0$ nicht übersteigenden Temperatur entweicht ein Gas, das alle Eigenschaften des Oxyfluorids besitzt. Aus dieser interessanten Reaktion folgt, daß man niemals Phosphorsäureanhydrid zum Trocknen von Flußsäure verwenden kann, und andererseits finden die Resultate von Louyet[147]) ihre Erklärung; die wasserfreie Flußsäure Louyets enthielt jedenfalls eine bedeutende Menge von Phosphoroxyfluorid und besaß deshalb nicht die Eigenschaft, Glas zu ätzen.

In der nun folgenden Abhandlung[148]) bespricht Moissan die Stellung des Fluors unter den Elementen. An der Hand zahlreicher Vergleiche weist er darauf hin, daß Fluor in seinen Eigenschaften und Verbindungen bald mit dem Chlor, bald aber auch mit dem Sauerstoff Analogien bietet; es ist das reaktionsfähigste Element, das wir kennen. Wie sehr hatten Ber-

zelius[149]) und Dumas[150]) recht, als sie das Fluor, ohne etwas von seinen Eigenschaften aus unmittelbarer Beobachtung zu zu wissen, an die Spitze der Halogene stellten!

Weiter teilt unser Forscher[151]) Erfahrungen über die Einwirkung von Fluor auf Phosphortrifluorid mit. Er füllt das Platinrohr, welches ihm schon zur Bestimmung der Farbe des Fluors gedient hatte[152]), mit reinem Trifluorid und läßt Fluor hinzutreten. Er beobachtet, daß in dem Augenblicke, in dem beide Gase aufeinandertreffen, eine gelbgefärbte Flamme, deren Temperatur aber nicht sehr hoch zu sein scheint, auftritt, und er findet, daß das entweichende Gas an der Luft raucht; also bildet sich bei dieser Reaktion Pentafluorid, genau so wie Phosphortrichlorid bei der Einwirkung von Chlor in Pentachlorid übergeführt wird. Vollständig gelingt aber auch hier die Umsetzung nur, wenn Fluor im Überschusse vorhanden ist.

Wie eifrig Moissan sich inzwischen weiter mit den speziellen Eigenschaften seines Elements beschäftigt hat, ersehen wir aus dem Inhalte seiner nächsten Abhandlung „Nouvelles recheches sur le fluor"[153]), in der er alle die seit 1887 erhaltenen Resultate, soweit sie das Fluor speziell angehen, zusammenfaßt. Mit Hilfe des neuen Apparates[154]) konnte Fluor in beliebig großen Mengen dargestellt und seine Einwirkung auf zahlreiche feste, flüssige und gasförmige Körper studiert werden. Zur Ausführung der Reaktionen dienten teils Platin- oder Flußspatröhrchen, teils, wenn es sich um Gase handelte, das uns nun schon wohlbekannte mit durchsichtigem Flußspat verschlossene Platinrohr (Fig. 6), an das drei kleinere Platinröhren angelötet wurden; durch das erste wurde das Fluor, durch das zweite, dem ersten direkt gegenüber angebrachte das zu untersuchende Gas eingeleitet; das dritte Röhrchen endlich war am unteren Ende des Apparates angelötet, um die Entnahme der Reaktionsprodukte in bequemer Weise zu ermöglichen.

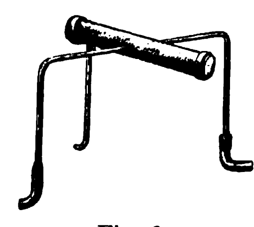


Fig. 6.

Metalloïde, Metalle, Metalloïdverbindungen, Chloride, Bromide, Jodide, Cyanide, Oxyde, Sulfide, Nitride, Phosphide, Sulfate, Nitrate, Phosphate, Karbonate, Borate, Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Äther, Aldehyde, organische Säuren, Amine und schließlich so-

gar Alkaloïde hat **Moissan** auf ihr Verhalten gegen Fluor untersucht. Aus der Fülle der hochinteressanten und für die Wissenschaft so wertvollen Ergebnisse kann hier nur ganz kurz folgendes erwähnt werden.

Mit allen Metalloïden, ausgenommen nur Sauerstoff, Ozon und Stickstoff, reagiert Fluor, und zwar meist in außerordentlich energischer Weise. Es verbindet sich mit Wasserstoff schon in der Kälte und selbst im Dunkeln; sobald die beiden Elemente zusammentreffen, entsteht eine sehr heiße Flamme und es entweichen Ströme von Fluorwasserstoff: **Das erste Beispiel dafür, daß sich zwei gasförmige Grundstoffe ohne Zufuhr von Energie — Licht oder Wärme — miteinander vereinigen können!** Mit Metallen reagiert Fluor etwas weniger heftig, weil die sich bildenden Fluoride fest sind und der weiteren Einwirkung des Gases ein Ziel setzen.

Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd, Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff werden unter Feuererscheinung zersetzt, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd nicht angegriffen, aber Schwefelkohlenstoff und Cyan entzündet. Chloride, Bromide, Jodide und Cyanide werden durch Fluor schon in der Kälte zerlegt; zahlreiche Oxyde treten mit dem Element in Reaktion, teils schon bei gewöhnlicher Temperatur, wie die Oxyde der Erdalkalien, teils erst bei Rotglut, wie diejenigen von Eisen, Nickel, Zink und von Blei. Sulfate, Nitrate und Phosphate werden meist erst bei Rotglut verändert; auf Karbonate wirkt Fluor aber zum größten Teile schon in der Kälte ein.

Organische Verbindungen werden, falls sie viel Wasserstoff enthalten, von dem Elemente mit derartiger Heftigkeit angegriffen, daß Entflammung eintritt; infolge dieser Temperatursteigerung ist die Zersetzung vollständig und endet erst mit der Bildung von Fluorwasserstoff und von Kohlenstofffluoriden. So kommt es, daß sich Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate, ebenso wie die meisten Alkohole und Äther in Fluor entzünden, während organische Säuren, namentlich wenn sie kompliziertere Moleküle bilden, schwieriger zerlegt werden. Amine aber und die meisten Alkaloïde verbrennen lebhaft in dem Gase und verwandeln sich in flüchtige Produkte.

„Par l'ensemble de ses caractères physiques et chimiques, le fluor se place nettement en tête de la famille naturelle: fluor, chlore, brome et jode.

„*Telles sont les propriétés de ce nouveau corps simple, de ce radical des fluorures, pressenti par Ampère et par Humphry Davy, et que la Chimie peut enfin compter au nombre de ses éléments.*

„*Les réactions si vives exercées par le fluor sur les corps simples ou composés, la façon violente avec laquelle ce gaz se substitue au chlore, au brome ou à l'iode, son énergie de combinaison avec l'hydrogène, le silicium et le carbone, nous démontrent surabondamment que de tous les corps simples isolés jusqu'ici le fluor est celui qui possède les affinités les pluis puissantes.*“

Mit diesen Worten nimmt Moissan für längere Zeit von seinem Elemente Abschied. Andere wichtige Probleme der anorganischen Chemie sind es, die in dieser Zeit sein Interesse und seine Arbeitskraft ganz in Anspruch nehmen; er zeigt sich auf anderen Gebieten als bahnbrechender Forscher, aber seinem Fluor hat er stets Anhänglichkeit bewahrt. Mögen die neuen Fragen noch so interessant sein, mag Moissan seine ganze Kraft der Erschließung neuer Gebiete widmen, immer kehrt er wieder zu dem Element zurück, das zuerst unter seinen Händen erstand!

Lord Rayleigh und William Ramsay[155]) berichteten im Jahre 1895 über einen neuen Bestandteil der atmosphärischen Luft, das Argon, und fanden, daß das neue Gas, das sich nach allen physikalischen Untersuchungen als Element erwies, auf keine Weise chemisch zu reagieren imstande war. Es wurde weder von Sauerstoff noch von Wasserstoff unter dem Einflusse elektrischer Entladungen, noch von Chlor, Phosphor, Schwefel, Tellur, Natrium, Kalium, Peroxyden, Persulfiden, Nitraten, Platinschwamm, Platinmohr, Königswasser, Bromwasser, Kaliumpermanganat, naszierendem Silicium oder Brom unter wechselnden Bedingungen irgendwie angegriffen.

Als Moissan von dieser merkwürdigen Trägheit eines chemischen Elementes hörte, äußerte er natürlich den Wunsch, das Verhalten des Argons gegen den reaktionsfähigsten aller Grundstoffe, gegen Fluor, untersuchen zu dürfen. Auf seine Bitte übersendet ihm Ramsay 100 ccm des kostbaren Gases, und Moissan findet[156]), daß selbst Fluor nicht imstande ist, mit dem Argon zu reagieren; beide Stoffe wirken bei gewöhnlicher

Temperatur auch unter dem Einflusse des Induktionsfunkens nicht aufeinander ein.

Die Tatsache, daß Moissan in früheren Abhandlungen öfters und nachdrücklich betonte, daß man Fluor unter gewöhnlichem Drucke bis auf —95° abkühlen könne, ohne an dem Gase irgendeine Veränderung zu bemerken, deutete darauf hin, daß er sich lebhaft mit dem Gedanken trug, das Fluor zu verflüssigen. Aus den physikalischen Eigenschaften einer großen Menge von organischen und anorganischen Fluorverbindungen mußte er schließen, daß die Verflüssigung von Fluor nur bei sehr niedriger Temperatur erfolgen konnte; aber damals war eine derartige Aufgabe nicht so einfach zu lösen wie heute. Die Zeit, da jeder dank den Entdeckungen Karl von Lindes über flüssige Luft gebieten kann, war noch nicht gekommen.

Voll Verlangen, diese Aufgabe gleich erfolgreich anzugreifen, wendet Moissan sich an James Dewar, dem unsere Wissenschaft damals schon so viele klassische Untersuchungen auf dem Gebiete der niedrigsten Temperaturen verdankte, und im Jahre 1897 erscheint die erste Abhandlung von Henri Moissan und James Dewar über die Verflüssigung des Fluors[157]).

Das zu diesen Versuchen erforderliche Fluor wurde in Moissans zweitem Apparate[158]) dargestellt und äußerst sorgfältig von Fluorwasserstoffdämpfen befreit. Zur Verflüssigung diente zunächst ein kleiner, aus dünnem Glase angefertigter Zylinder, an dessen oberes Ende eine Platinröhre angeschmolzen war, die in ihrer Achse ein anderes kleineres Rohr aus gleichem Metall enthielt. Der ganze Apparat wurde so an das Zuleitungsrohr für das Fluor angelötet, daß das Gas durch den ringförmigen Raum zwischen den beiden Platinröhren eintreten, durch das Glasgefäß hindurchgehen und durch das innere Rohr entweichen mußte. Als Abkühlungsmittel wurde zunächst flüssiger Sauerstoff angewendet, den man nach dem kurz vorher von Dewar[159]) beschriebenen Verfahren gewann.

Sobald der Apparat auf die Temperatur von ruhig siedendem Sauerstoff (—183°) abgekühlt worden war, wurde das Fluor hindurchgesandt; das Gas verflüssigte sich unter diesen Bedingungen zwar nicht, büßte aber seine chemische Reaktionsfähigkeit ein, denn es griff das Glas bei der niedrigen Temperatur nicht mehr an. Wenn aber durch Evakuieren der Sauer-

stoff zum lebhaften Sieden gebracht wurde, begann das Fluor sich zu verdichten, und sobald man das Gasableitungsrohr, um die Luft abzuhalten, dann mit dem Finger verschloß, füllte sich das Glasgefäß mit einer hellgelb gefärbten, äußerst beweglichen Flüssigkeit an, deren Farbe an diejenige von Fluor bei 1 m Dicke erinnerte. Nach diesem ersten Versuche würde sich Fluor also bei etwa —185° verflüssigen lassen.

Nahm man das Glasgefäß aus dem flüssigen Sauerstoff heraus, so begann die gelbgefärbte Flüssigkeit zu sieden, und entwickelte große Mengen eines Gases, das alle die bekannten energischen Reaktionen von Fluor zeigte.

Zu den weiteren Versuchen[160]) wenden Moissan und Dewar ein dem eben beschriebenen ähnlichen Verflüssigungsapparat an, eine Glaskugel, an welche die Platinröhren angeschmolzen sind; letztere tragen jetzt je einen Schraubenhahn, mit Hilfe dessen man im gegebenen Augenblicke die Verbindung mit der atmosphärischen Luft oder mit dem Fluor aufheben kann. Der kleine Apparat wird in flüssige Luft getaucht, die Dewar selbst bereitet, und nun, beim Siedepunkte der Luft unter gewöhnlichem Drucke, verflüssigt sich das Fluor sofort. Wieder einmal hat Moissan sein Ziel im vollsten Umfange erreicht!

In Gemeinschaft mit Dewar studiert er nun auch sogleich die Eigenschaften des flüssigen Fluors[161]). Es wird gefunden, daß Fluor nahe bei —187° siedet, sich aber bei —210° noch nicht zum Erstarren bringen läßt, daß die Flüssigkeit kein Absorptionsspektrum liefert, nicht magnetisch ist, das spezifische Gewicht von etwa 1,14 und eine geringere Kapillaritätskonstante besitzt als flüssiger Sauerstoff; besonders bemerkenswert ist, daß der Brechungsexponent des flüssigen Fluors demjenigen des Bernsteins (1,55) sehr naheliegt, was sich nicht erwarten ließ, da die Atomrefraktion des Fluors in seinen Verbindungen den kleinsten Wert von allen Elementen aufweist.

Flüssiges Fluor reagiert bei —210° mit Wasser, Quecksilber und Jodiden nicht mehr, und auch Silicium, Bor, Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor und fein verteiltes reduziertes Eisen können, falls man sie vorher in flüssigem Sauerstoff abgekühlt hat, bei dieser Temperatur mit Fluor zusammengebracht werden, ohne zu erglühen. Wenn aber auch bei diesen mit Hilfe von flüssiger Luft erreichbaren Temperaturen die chemische Affinität

des Fluors bedeutend abgenommen hat, die Reaktionsfähigkeit des Elementes ist doch noch nicht ganz verschwunden: flüssiges Fluor vereinigt sich noch bei —210° vollständig unter starker Wärmeentwicklung und Lichterscheinung mit Wasserstoff und wirkt auf gefrorenes und auf —210° abgekühltes Terpentinöl noch immer unter lebhafter Feuererscheinung und Abscheidung von Kohle explosionsartig ein.

Im Jahre 1899 macht uns Moissan[162]) mit einem neuen, außerordentlich brauchbaren Apparate zur Darstellung des Fluors bekannt.

Bisher hatte er ausschließlich mit Platinapparaten gearbeitet und immer beobachtet, daß die Elektrolyse erst regelmäßig vor sich ging, nachdem das Material der Elektroden und des Gefäßes selbst angegriffen worden war und eine gewisse Menge von Platin sich in der Flußsäure gelöst hatte; der sehr kostspielige Apparat wurde infolgedessen ziemlich rasch abgenützt und unbrauchbar. Da der Forscher sich ja nicht nur persönlich mit dem Studium des Fluors beschäftigte, sondern auch durch seine Schüler zahlreiche Untersuchungen ausführen ließ, suchte er festzustellen, ob sich das Platin nicht vielleicht durch ein anderes Metall ersetzen ließe. Seine Wahl fiel auf Kupfer, das von allen Metallen, die er untersuchte, von völlig wasserfreier Flußsäure am wenigsten angegriffen wird.

Er ließ ein kupfernes U-Rohr von ungefähr derselben Form wie das Platinrohr anfertigen (Fig. 7), das ein etwas größeres Volumen besaß, 300 ccm Inhalt hatte und 200 ccm Flußsäure, die durch Zusatz von 50 g Kaliumfluorhydrat leitend gemacht worden war, bequem der Elektrolyse zu unterwerfen gestattete. Verschlossen wurde der Apparat wie die früheren mit Flußspatstopfen; die Elektroden aber erhielten eine andere Form, indem hohle, aufgespaltene Zylinder verwendet wurden, die eine größere

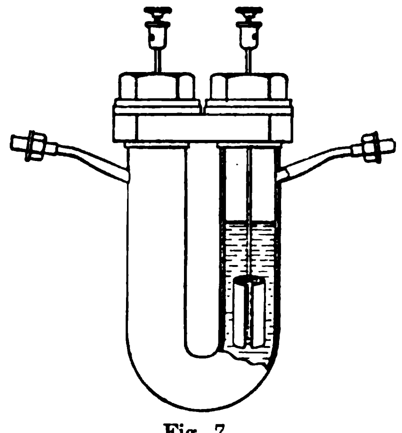


Fig. 7.

Oberfläche und damit auch die Aussicht auf eine größere Ausbeute boten. Als Elektrodenmaterial mußte Platin beibehalten werden; Kupfer zu verwenden war nicht möglich, da es sofort bei Beginn der Elektrolyse gelöst wird und auf der Anode einen den Stromdurchgang hindernden Überzug von Kupferfluorid bildet. Dagegen geht, wenn das Gemenge von Flußsäure und Kaliumfluorhydrat vollständig wasserfrei ist, die Elektrolyse mit Platinelektroden in einem kupfernen Apparate sehr gut von statten, ohne daß das Gefäß angegriffen wird; vermutlich bildet das Fluor, welches nach kurzer Zeit in der Flußsäure gelöst enthalten ist, an der Oberfläche des Kupfers eine dünne Schicht von Kupferfluorid, das, in Flußsäure unlöslich, die Metallwand gegen eine weitere Einwirkung des Elementes schützt. Mit diesem neuen Kupferapparat lassen sich selbst bei Versuchen, die mehrere Stunden hindurch fortgesetzt werden, sehr gute Ausbeuten erzielen; ein Strom von 15 Amp. und 50 Volt liefert in der Stunde ungefähr 5 Liter, ein Strom von 20 Amp. und 50 Volt sogar bis zu 8 Liter Fluor.

Moissan hatte bereits im Jahre 1891 nachgewiesen[163]), daß Fluor durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Fluorwasserstoff und Entwicklung von ozonisiertem Sauerstoff zersetzt wird; er hatte auch darauf aufmerksam gemacht[164]), daß das Ozon, welches bei der Einwirkung einer Spur Wasser auf viel Fluor entsteht, so konzentriert ist, daß es eine schöne blaue Farbe besitzt. Diese Versuche können jetzt wiederholt und messend verfolgt werden, da der neue Kupferapparat gestattet, größere Mengen von Fluor in kontinuierlichem Betriebe zu erzeugen.

Moissan[165]) leitet ein großes Volumen Fluor durch eine kleine mit Wasser von 0° angefüllte Waschflasche, fängt das gebildete Gas in einen Glasballon auf und konstatiert durch Titration, daß der Ozongehalt des Gasgemenges ziemlich konstant 14,39 Volumprozente beträgt. Die Ozonmenge ist also ziemlich bedeutend, in Wirklichkeit aber noch viel größer, als sich aus den Analysen ergibt, weil die Verdrängung der Luft aus dem Glasballon ziemlich lange Zeit erfordert, während welcher das konzentrierte Ozon zerfällt. Von großem Einflusse auf den Ozongehalt des entwickelten Sauerstoffs ist andererseits auch die Geschwindigkeit, mit der das Fluor durch Wasser geleitet wird. Bei Moissans

Versuchen betrug sie drei Liter in der Stunde. Je lebhafter der Fluorstrom ist, um so reichlicher bildet sich Ozon, vorausgesetzt, daß das Wasser während der ganzen Dauer des Versuches auf 0° abgekühlt bleibt. Bei verschiedenen Versuchen, bei denen die Geschwindigkeit des Fluorstromes geringer war als drei Liter in der Stunde, schwankte der Ozongehalt des Sauerstoffs zwischen 10 und 12 Volumprozent, und er wurde noch viel geringer, wenn das zur Zersetzung dienende Wasser nicht auf 0° abgekühlt wurde.

Die schon erwähnte Beobachtung[166]), daß Fluor bei einer Temperatur von — 187° Glas nicht angreift, gab Moissan Veranlassung, eine interessante, experimentell meisterhaft durchgeführte Untersuchung über die Einwirkung von Fluorwasserstoff und von Fluor auf Glas anzustellen[167]). Zunächst stellt er die Angaben von Louyet[168]) und von Gore[169]), daß wasserfreie Flußsäure Glas nicht angreife, richtig, und dann beweist er durch zahlreiche Versuche, daß Fluorwasserstoff unter allen Umständen, auch wenn er noch so sorgfältig von den letzten Spuren Wasser befreit ist, auf das Glas einwirkt. Dieser Punkt mußte nun bei den gleichen mit Fluor selbst angestellten Versuchen gebührend berücksichtigt werden, denn es konnte wohl möglich sein, daß das Gas, welches bei Moissans früheren Untersuchungen stets auf Glas einwirkte, trotz aller Vorsichtsmaßregeln noch Spuren von Fluorwasserstoff enthalten hatte. Schon die ersten neuen Versuche beweisen, daß dies wirklich der Fall gewesen war. Mit großer Sorgfalt wird das im neuen Kupferapparate entwickelte Fluor, nachdem es dem bekannten Reinigungsprozesse[170]) unterworfen worden war, auf eine Temperatur abgekühlt, die weit niedriger ist als der Erstarrungspunkt von Fluorwasserstoff, und der Verflüssigungstemperatur des Fluors sehr nahe liegt. Moissan leitet nämlich das Fluor in ein absolut trockenes Glaskugelrohr, das von flüssiger Luft umspült wird. Die mit Fluor gefüllten Glaskugeln werden an den Einschnürungen mit Hilfe einer Gebläseflamme abgeschmolzen und aufbewahrt: nach zwei Wochen hat das Glas dieser Kugeln noch denselben Glanz wie vorher. Völlig reines Fluor ist also ohne Wirkung auf Glas! Bricht man die Spitze einer dieser Glaskugeln unter Quecksilber ab, so steigt ein wenig von dem flüssigen Metall in die

Kapillare auf; an der Oberfläche des Quecksilbers bildet sich eine kleine Schicht von Fluorid, das dann die weitere Einwirkung aufhält. So kann reines Fluor beliebig lange über Quecksilber in Glasapparaten aufbewahrt werden, vorausgesetzt, daß das Häutchen des Metallfluorids nicht zerstört wird; schüttelt man aber die Glaskugel, so wird das reine Fluor von dem Metall nach und nach vollständig absorbiert, die Kugel füllt sich mit Quecksilber, das Glas aber bleibt unversehrt. Haftet dagegen auch nur die geringste Spur von Feuchtigkeit oder von organischer Substanz an dem Glase, so wirkt Fluor sofort bei gewöhnlicher Temperatur darauf ein, denn dann bildet sich Fluorwasserstoff, der das Glas mehr oder weniger rasch angreift. Allzu lange Zeit kann aber auch reines Fluor nicht in absolut trockenen Glasgefäßen aufbewahrt werden, ohne daß es sich verändert; nach zwei Monaten ungefähr findet man in dem Gase neben etwas Sauerstoff auch Spuren von Siliciumfluorid. Der Sauerstoff der Doppelsilikate wird also allmählich durch Fluor verdrängt.

Auf Grund dieser Versuche kann Moissan nun mit reinem Fluor auf der Quecksilberwanne in Glasapparaten arbeiten; er kann die Verbrennung von Schwefel, Jod, Brom, Silicium und Kohlenstoff in Fluor auf andere Weise, als es bisher möglich gewesen war, bewerkstelligen. Die bei diesen Reaktionen entstehenden gasförmigen Produkte werden so der Untersuchung leichter zugänglich. Wir werden bald sehen, welch schöne, neue Ergebnisse diese unerwartete Eigenschaft des Fluors unter Moissans Händen zeitigen sollte.

Kurz nach dieser interessanten Mitteilung veröffentlicht er zu Beginn des Jahres 1900 wichtige Versuche über die Zusammensetzung von Fluorwasserstoff[171]).

Bekanntlich hatte Gore[172]) ermittelt, daß dieser Verbindung bei 100° die Molekularformel HF zukomme. Dann hatte J. W. Mallet[173]) die Dampfdichte der wasserfreien Säure bei niedrigeren Temperaturen bestimmt und aus seinen Versuchen den Schluß gezogen, daß das Molekül Fluorwasserstoff bei 30° der Formel H_2F_2 entspräche. Einige Jahre später wiederholten T. E. Thorpe und F. J. Hambly[174]) diese Bestimmungen und konstatierten, daß die Dampfdichte mit steigender Temperatur abnimmt; während sie bei 32° noch 19,87, entsprechend der Molekular-

formel H_2F_2, beträgt, erreicht sie bei 88,1° nur mehr den Wert 10,29.

Zur Feststellung der Volumenzusammensetzung des Fluorwasserstoffs eignet sich die Synthese der Verbindung nicht, da die Vereinigung von Wasserstoff und Fluor allzu heftig erfolgt; es muß also ein indirekter Weg eingeschlagen werden. Moissan verfährt folgendermaßen. In dem Kupferapparate stellt er Fluor dar, fängt das an jedem Pole entweichende Gas in graduierten Zylindern über Wasser auf, zerstört das bei der Einwirkung von Fluor auf Wasser gebildete Ozon durch Erhitzen der Glasröhre, und vergleicht nun das Volumen des Sauerstoffs mit dem des gleichzeitig an der Kathode entwickelten Wasserstoffs. — Für eine zweite Versuchsreihe wird der Apparat verfeinert. Der Wasserstoff wird wieder direkt aufgefangen, das entweichende Fluor aber durch eine kleine, innen paraffinierte und mit Wasser gefüllte Waschflasche geleitet, in der es zersetzt wird; das entstehende Gas passiert ein zur Zerstörung des Ozons auf 500° erhitztes Glasrohr und wird in einem graduierten Zylinder über Wasser aufgefangen. Vor dem Versuche werden die Waschflasche und das Glasrohr mit Stickstoff gefüllt; im geeigneten Augenblicke wird der elektrische Strom unterbrochen und das gesamte, während des Experiments entwickelte Fluor mit Hilfe eines neuen Stickstoffstroms in die Waschflasche und in die sich an diese anschließenden Apparate gedrängt. So findet sich in der graduierten Röhre nach Beendigung des Versuches ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff vor; das Volumen des letzteren wird durch Absorption mit alkalischer Pyrogallollösung bestimmt und kann nunmehr wiederum mit dem des zu gleicher Zeit entwickelten Wasserstoffs verglichen werden. — Schließlich wird ein Glasrohr, in dem ein bekanntes Volumen Fluor über Quecksilber abgesperrt ist, vorsichtig in ein Gefäß mit Wasser gestellt; das Quecksilber fällt zu Boden, und das eindringende Wasser wird durch das Fluor zersetzt. Das Volumen des entstehenden ozonisierten Sauerstoffs wird gemessen; dann wird das Ozon titriert und die im Wasser gelöste Flußsäure mit größter Genauigkeit bestimmt.

Aus allen diesen Versuchen ergibt sich, daß Fluorwasserstoff aus gleichen Volumina Fluor und Wasserstoff besteht, und eine einfache Rechnung beweist, daß sich ein Volumen Fluor

mit einem Volumen Wasserstoff zu einem doppelt so großen Volumen gasförmigen Fluorwasserstoffs vereinigt. In dieser Beziehung entspricht Fluor also vollständig den übrigen Halogenen.

Im Jahre 1900 veröffentlicht Moissan noch weitere interessante Untersuchungen über Fluorverbindungen; der neue Kupferapparat, der Fluor in großen Mengen lieferte, und die schöne Entdeckung, daß man mit reinem Fluor in Glasgefäßen arbeiten kann, boten dazu die Veranlassung.

Bei der Einwirkung von Fluor auf Mangan und auf Manganochlorid beobachtet Moissan[175]) die Bildung eines Fluorides, das er aus Fluor und Manganojodid, die lebhaft miteinander reagieren, rein darstellen kann.

Das neue Produkt bildet weinrotgefärbte Kristalle von der Form des Manganojodids, besitzt die Zusammensetzung MnF_3[176]) und erweist sich in allen seinen Eigenschaften als ein Perfluorid. Es zerfällt beim Erhitzen für sich oder im Stickstoffstrome in Manganofluorid und freies Fluor, entwickelt mit Wasserstoff bei Rotglut Fluorwasserstoff, und wird durch Schwefel, Phosphor, Arsen, Silicium, Bor und Kohlenstoff beim Erhitzen unter Bildung der entsprechenden gasförmigen oder flüssigen Fluoride zerlegt. Mit wenig Wasser reagiert das Perfluorid in komplizierter Weise, indem sich sofort ein dunkelrotgefärbter Niederschlag abscheidet und eine rotgefärbte Flüssigkeit gebildet wird, deren Farbe bald in Rosa umschlägt; bei dieser Zersetzung bilden sich ein niederes Manganfluorid, ein Manganoxydhydrat und Flußsäure, die nun ihrerseits je nach dem Volumen der Flüssigkeit mehr oder weniger weitgehend auf das Hydroxyd einzuwirken vermag.

Das Manganofluorid, dessen Bildung bei diesen Versuchen mehrfach beobachtet wurde, war wohl schon vor langen Jahren von Berzelius[177]) und von Brunner[178]) aus Manganokarbonat und Flußsäure sowie von Röder[179]) durch Zusammenschmelzen von Manganochlorid mit Natriumfluorid und -chlorid dargestellt, aber auf seine Eigenschaften hin noch nicht untersucht worden. Moissan unterzieht sich dieser Aufgabe gemeinschaftlich mit Venturi[180]). Außer nach der Methode von Berzelius wird das Fluorid durch Einwirkung von gasförmigem oder wässrigem Fluorwasserstoff auf Mangan und durch Erhitzen

von Manganfluorsilicat im Fluorwasserstoffstrome auf 1000° dargestellt; besonders schöne Kristalle werden dadurch erhalten, daß eine Schmelze von Manganofluorid und -chlorid langsam abgekühlt und mit Wasser und verdünnter Essigsäure gewaschen wird.

Manganofluorid, MnF_2, stellt prächtig rosagefärbte Prismen dar und erweist sich chemisch als sehr reaktionsfähig; es wird durch Wasserstoff bei 500° langsam, bei 1000° ziemlich schnell zu Metall reduziert, vereinigt sich mit Fluor zu dem Perfluorid MnF_3, wird durch Sauerstoff bei 1000° vollständig in Manganomanganioxyd verwandelt und bildet mit flüssigem Ammoniak die kristallinische Verbindung $3 MnF_2, 2 NH_3$, die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von Ammoniak wieder zersetzt. Es wird durch Metalle und viele Metalloïde beim Erhitzen reduziert, durch Wasser bei längerem Kochen in ein Oxyfluorid und Flußsäure gespalten, durch Wasserdampf bei 1200° bis 1300° in Manganooxyd und durch Schwefelwasserstoff bei derselben Temperatur in kristallinisches, grüngefärbtes Manganosulfid umgewandelt.

Mit Paul Lebeau, der seit 1890 als préparateur in seinem Laboratorium wirkte und sich unter des Meisters Leitung zu einem hervorragenden Forscher entwickelt hatte, stellt Moissan[181]) im gleichen Jahre noch die bisher vollkommen unbekannten Fluorverbindungen des Schwefels dar.

Bei der unter Feuererscheinung vor sich gehenden Einwirkung von reinem Fluor auf Schwefel entstehen zwei gasförmige Verbindungen, von denen die eine von wässriger Kalilauge absorbiert, die andere nicht angegriffen wird und so beständig ist, daß sie nur durch siedendes Natrium zu zersetzen ist. Es zeigt sich, daß dieses letztere Gas, das so unerwartete Eigenschaften besitzt, in guter Ausbeute erhalten wird, wenn man einen Überschuß von Fluor anwendet und die geringe Menge des nebenbei sich immer bildenden, leichter zersetzlichen Fluorids durch Kalilauge entfernt.

Als Schwefelperfluorid, SF_6[182]), erweist sich das farblose Gas, das geruch- und geschmacklos ist, nicht brennt und bei —55° zu einer weißen kristallinischen Masse erstarrt, die wenig oberhalb ihres Schmelzpunktes zu sieden beginnt. Es ist eine sehr merkwürdige Verbindung; ein Perfluorid, das sich

in seinen Eigenschaften so träge wie Stickstoff verhält und nicht die geringste Ähnlichkeit mit den Chloriden des Schwefels besitzt. Konzentrierte wässrige oder alkoholische Kalilauge, schmelzendes Kaliumhydroxyd und Bleichromat, rotglühendes Kupferoxyd wirken nicht ein. Wasserstoff, die Halogene, Phosphor, Arsen, Bor, Silicium, Kohlenstoff, Kupfer, Silber, Chlorwasserstoff, Ammoniak sind bei den höchsten erreichbaren Temperaturen nicht imstande, das Gas zu verändern. Es kann bis zur Temperatur des erweichenden Glases erhitzt werden, ohne zu zerfallen oder das Glas anzugreifen. Durch starke Induktionsfunken wird es nur teilweise zersetzt. Läßt man den Funken durch ein Gemisch von Wasserstoff und Schwefelperfluorid schlagen, so scheidet sich auf dem Quecksilber und auf den Gefäßwandungen ein hellgefärbtes Produkt ab; bei dieser Reaktion bilden sich Schwefel- und Fluorwasserstoff, die sich dann unter Mitwirkung des Glases zu Schwefel, Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoff zersetzen. Schwefel- und Selendampf führen eine Verminderung des Gasvolumens herbei; Calcium und Magnesium reagieren bei Rotglut langsam, und allein durch siedendes Natrium wird das Gas unter lebhaftem Erglühen mit großer Geschwindigkeit absorbiert.

Wenn Fluor und Schwefel in Glasgefäßen aufeinander wirken, wird die Reaktion komplizierter; neben dem Perfluorid entstehen dann auch Schwefeloxyfluoride, die Moissan und Lebeau auf anderen Wegen rein darstellen können.

Thionylfluorid, SOF_2[183]), dessen Existenz Meslans[184]) vorausgesagt hatte, bildet sich im unreinen Zustande bei der Einwirkung von Fluor auf Thionylchlorid und wird dadurch gewonnen, daß man Arsentrifluorid und Thionylchlorid in geschlossenen Glasröhren eine halbe Stunde auf 100° erhitzt, die Röhren nach dem Erkalten auf —80° abkühlt und das sich bei —35° verflüchtigende Fluorid über Quecksilber auffängt. Das reine Gas ist farblos, raucht schwach an der Luft und besitzt einen unangenehmen, erstickenden Geruch wie Phosgen; es zersetzt sich, wenn es vollständig trocken ist, beim Erhitzen in Glasgefäßen erst gegen 400° langsam in Siliciumfluorid und Schwefeldioxyd und wird durch den Induktionsfunken unvollständig zerlegt, indem etwas Fluor in Freiheit gesetzt wird, das sofort mit dem Glase unter Bildung von Siliciumfluorid reagiert, während gleichzeitig Schwefel-

dioxyd entsteht. Wasserstoff wirkt nur auf Thionylfluorid, wenn beide Gase im geschlossenen Rohre erhitzt oder der Einwirkung des Induktionsfunkens ausgesetzt werden; bei dieser Reaktion scheidet sich zuerst Schwefel ab, dann bilden sich kleine Tropfen einer ungefärbten, sehr sauren Flüssigkeit, und der Gasrest besteht aus Siliciumfluorid und Schwefelwasserstoff. Natrium zersetzt das Gas in der Nähe seines Schmelzpunktes und absorbiert es dabei vollständig; ebenso verhält sich Zinn. Wasser zerlegt die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam in schweflige Säure und Flußsäure. Mit Ausnahme der typischen Formel hat Thionylfluorid also mit Thionylchlorid nichts gemein.

Das Sulfurylfluorid, SO_2F_2, endlich läßt sich, wie Moissan und Lebeau[185]) zeigen, auf verschiedene Weise gewinnen. Man kann Schwefeldioxyd und Fluor dadurch miteinander vereinigen, daß man die beiden Gase bei Gegenwart einer glühenden Platinspirale zusammentreten läßt. Man kann Fluor auf feuchten Schwefelwasserstoff einwirken lassen, in dem es mit blaugefärbter, sehr heißer Flamme verbrennt; so bildet sich ein Gemenge von Schwefelwasserstoff, Siliciumfluorid, Schwefelperfluorid, Thionyl- und Sulfurylfluorid, aus dem letzteres durch Behandlung mit Wasser und Kupfersulfatlösung und durch darauffolgende Verflüssigung isoliert wird. Man kann schließlich ein ebenso zusammengesetztes Gasgemenge erhalten, wenn man Fluor in einem Glasapparate auf trockenen Schwefelwasserstoff wirken läßt, denn der notwendige Sauerstoff wird von dem bei der Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Glas entstehendem Wasser geliefert.

Reines Sulfurylfluorid stellt ein farbloses und geruchloses Gas dar, das sich schon bei — 52° verflüssigen, aber erst mit flüssigem Sauerstoff zum Erstarren bringen läßt und dann bei —120° schmilzt. Es wird durch Wasser selbst im geschlossenen Rohre bei +150° nicht angegriffen, langsam von wässriger, rascher von alkoholischer Kalilauge unter Zersetzung absorbiert und erweist sich in allen anderen Reaktionen als äußerst beständige Verbindung. Es gleicht in seinem Verhalten dem Schwefelperfluorid, zeigt aber mit Sulfurylchlorid keinerlei Ähnlichkeit.

Jodpentafluorid, das von Gore[186]) und später von Mac Ivor[187]) beim Erhitzen von Silberfluorid mit Jod erhalten, aber

keineswegs rein dargestellt worden war, hat **Moissan**[188]) im Jahre 1902 eingehend studiert.

Wenn Fluor in ein Glasgefäß zu Jod geleitet wird, entsteht eine wenig leuchtende Flamme, und die Bildung der neuen Verbindung geht unter starker Wärmeentwicklung vor sich.

Jodpentafluorid, JF_5, erweist sich als farblose Flüssigkeit, die an der Luft stark raucht und auf die Atmungsorgane einen heftigen Reiz ausübt; es erstarrt bei $+8^0$ zu einer kampherähnlichen Masse, siedet bei $+97^0$ ohne Zersetzung und wird erst bei etwa 500^0 unter Abscheidung von Jod zerlegt. Chemisch außerordentlich reaktionsfähig, wird das Pentafluorid durch Chlor gelb gefärbt, durch Brom in Jodbromid und Bromfluorid, durch Schwefel unter geringer Jodabscheidung in Schwefelperfluorid und Schwefeljodid, durch roten Phosphor unter Feuererscheinung, Abscheidung von Jod und Bildung von Phosphorpentafluorid zerlegt, und durch Metalle, mit Ausnahme von Magnesium, Eisen und Silber, leicht angegriffen. Alle Siliciumverbindungen reagieren heftig und meist unter Feuererscheinung mit dieser Verbindung; selbst sehr trockenes Glas wird bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach angegriffen. Die durch Wasser bewirkte Zersetzung vollzieht sich dagegen ruhig, und lediglich unter geringer Temperaturerhöhung bilden sich als Reaktionsprodukte Jodsäure und Flußsäure.

Im Jahre 1898 war **James Dewar**[189]) wieder ein glänzendes Experiment gelungen. Er hatte Wasserstoff in größeren Mengen verflüssigen können und gefunden, daß der Siedepunkt der farblosen Flüssigkeit bei $-252{,}5^0$ liegt. Man war also dem absoluten Nullpunkt sehr nahe gekommen. Luft wurde in flüssigem Wasserstoff sofort fest, — sollte es mit dem Fluor nicht ebenso bestellt sein?

Noch einmal vereinigen sich **Moissan** und **Dewar** zu gemeinsamer Arbeit[190]). Absolut reines und trockenes Fluor wird in eine Glasröhre eingeschlossen und mit flüssigem Wasserstoff gekühlt; fast sofort verwandelt sich das Gas in eine Flüssigkeit und schon nach wenigen Augenblicken in eine gelbgefärbte, feste Masse, die nach einiger Zeit bei der tiefen Temperatur eine weiße Farbe annimmt. Zahlreiche weitere Versuche zeigen, daß Fluor bei -210^0 noch flüssig bleibt, und daß der Schmelzpunkt des festen Fluors sehr nahe bei -223^0 liegt.

Nun ist noch eine Frage zu entscheiden: Ist festes Fluor imstande, chemisch zu reagieren? Als Moissan und Dewar festes Fluor bei —252,5° mit flüssigem Wasserstoff zusammenbringen, da erfolgt eine heftige Explosion, die von einer derartigen Wärmeentwicklung begleitet ist, daß die ganze Masse erglüht und der Wasserstoff sich entzündet; von dem Glasrohr, in dem die Reaktion vor sich ging, und von dem doppelwandigen Gefäß, in dem sich der zur Kühlung verwandte flüssige Wasserstoff befand, blieb nichts übrig als ein Pulver. So reagiert Fluor bei —252,5°, d. h. 20,5° über dem absoluten Nullpunkt, bei dem kein Stoff mehr chemische Affinität äußern soll!

Im Anschluß an diese Entdeckung nehmen Moissan und Dewar [191]) noch einmal das Studium der Reaktionen des flüssigen Fluors bei —187° auf.

Jod, Sauerstoff, Tellur, Stickstoff, Antimon, die verschiedenen Modifikationen von Kohlenstoff, kristallisiertes Silicium, amorphes Bor, Kaliumferrocyanid, Arsentrioxyd, Kieselsäure, Borsäureanhydrid, Calciumcarbid, Jodoform, Zucker, Mannit, Morphin, sie alle reagieren mit flüssigem Fluor nicht; aber Schwefel bildet unter Feuererscheinung Schwefelperfluorid, Selen wirkt unter heftiger Explosion ein, roter Phosphor und Arsen reagieren unter Entzündung und Bildung der Fluoride, Natrium überzieht sich bald mit einer dünnen Schicht von Natriumfluorid, Kalium wirkt anfangs nicht, nach einigen Sekunden aber unter lebhafter Explosion ein, Calciumoxyd gerät ins Glühen, und kristallisiertes Anthracen bewirkt eine heftige Reaktion, die mit Explosion und Abscheidung von Kohle endet. Auch festes Methan reagiert, wie Moissan und Chavanne[192]) im Jahre 1905 noch zeigen, mit flüssigem Fluor bei —187° unter heftiger Explosion.

„*Nous voyons donc, qu'à de très basses températures, l'affinité se maintient lorsque l'on s'adresse à des réactions aussi énergiques que celles fournies par le fluor au contact des corps simples ou composés.*"

Wie bereits erwähnt wurde[193]), hatte Moissan im Jahre 1889 für die Dichte von Fluor im Mittel den Wert 1,26 gefunden, während sich aus der Dichte des Wasserstoffs und dem Atomgewicht des Fluors die Zahl 1,316 bezw. 1,314 berechnet.

Aus dieser Tatsache und aus eigenen anderen Versuchen hatte Bohuslav Brauner[194]) gefolgert, daß das bei der Elektrolyse entstehende Fluor neben den Molekülen F_2 eine gewisse Anzahl freier Fluoratome F enthalte. Im Jahre 1904 wiederholt Moissan[195]) mit dem reinsten Fluor, das ihm zur Verfügung steht, seine früheren Bestimmungen mit Hilfe eines neuen Apparates und erhält im Mittel von vier mit größter Sorgfalt ausgeführten Versuchen die Zahl 1,31. Die Gegenwart freier Atome im gasförmigen Fluor ist demnach ausgeschlossen.

Dann stellt er[196]) im Jahre 1904 noch einmal die Verbindungen, mit denen er seine Studien über das Fluor begonnen hatte, die Fluoride von Phosphor, Bor und Silicium, im reinsten Zustande dar und ermittelt ihre wichtigsten physikalischen Eigenschaften.

Über zwanzig Jahre sind verflossen, seit der Forscher diese Fluoride zum ersten Male untersucht hatte. Wieviel wertvolle neue Hilfsmittel sind in diesen zwanzig Jahren für die Experimentalchemie geschaffen worden, und Moissan, der selbst den größten Anteil an der Vervollkommnung dieser Hilfsmittel hatte, verwendet sie alle in eigenartiger, genialer Weise.

Eine von ihm kurz vorher entdeckte neue Methode[197]) zur Reindarstellung von Gasen gestattet, die gasförmigen Fluoride absolut rein und trocken zu gewinnen; verflüssigte Gase stehen in beliebiger Menge zur Verfügung, und alle Temperaturen werden auf thermoelektrischem Wege gemessen; die Zeiten, da Moissan sich auf mehr oder weniger zuverlässig gearbeitete Thermometer verlassen mußte, sind vorbei.

So findet er, daß Phosphortrifluorid, aus Bleifluorid und Kupferphosphid bereitet, bei —160° schmilzt und bei —95° siedet, daß Phosphorpentafluorid, gewonnen aus Arsentrifluorid und Phosphorpentachlorid, beim Abkühlen zu einer weißen, flockigen Masse erstarrt, die bei —83° in eine farblose, Glas nicht angreifende und bei —75° siedende Flüssigkeit verwandelt wird, und daß Phosphoroxyfluorid, das er wieder aus wasserfreiem Zinkfluorid und Phosphoroxychlorid darstellt, bei tiefen Temperaturen eine weiße, kristallinisch aussehende Masse bildet, die bei —68° in eine farblose, Glas ebenfalls nicht angreifende und bei —40° siedende Flüssigkeit übergeht. Bortrifluorid, durch Erhitzen von Borsäureanhydrid und Calcium-

fluorid mit konzentrierter Schwefelsäure oder direkt durch Einwirkung von Fluor auf reines, amorphes Bor erhalten, schmilzt bei —127° und siedet bei —101°. Siliciumtetrafluorid endlich, das durch Erhitzen eines Gemisches von Sand und Calciumfluorid mit konzentrierter Schwefelsäure oder ebenfalls durch Einwirkung von Fluor auf kristallisiertes Silicium dargestellt worden ist, erstarrt unter normalem Drucke bei —97° und verflüchtigt sich, ohne in den flüssigen Zustand überzugehen. Unter einem Drucke von zwei Atmosphären schmilzt die Masse aber konstant bei —77° zu einer sehr beweglichen und durchsichtigen Flüssigkeit zusammen, die unter einem Quecksilberdrucke von 181 cm bei —65° siedet; die kritische Temperatur dieses Fluorids liegt bei —1,5°, und der kritische Druck beträgt 50 Atmosphären.

Nun haben wir noch der letzten Untersuchung Moissans über das Fluor zu gedenken, deren Resultate der Meister gemeinsam mit Paul Lebeau im Jahre 1905 veröffentlicht hat[198]). Moissan selbst hatte gelegentlich seiner ersten Versuche beobachtet, daß jede Blase von Fluor in Salpetersäure eine von Flammenerscheinungen begleitete Reaktion verursacht, und daß ein Gemenge von Fluor und Salpetersäuredämpfen heftig explodiert; diese Erscheinungen luden zu einer systematischen Untersuchung ein.

Moissan und Lebeau zeigen zunächst, daß Fluor mit Stickstoffperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur und mit Stickoxydul selbst bei dunkler Rotglut nicht in Reaktion tritt; läßt man den Induktionsfunken durch ein Gemenge von Fluor und Stickoxydul schlagen, so reagieren zwar beide Gase miteinander, aber Stickstoff-Fluorverbindungen entstehen nicht. Auf Stickoxyd wirkt Fluor dagegen sogleich und unter schwacher Flammenerscheinung ein, nur verläuft die Reaktion, je nachdem Fluor oder Stickoxyd in dem Gasgemische vorwiegt, in verschiedener Weise. Wenn Fluor auf einen Überschuß von Stickoxyd trifft, so entsteht keine flüchtige Stickstoff-Fluorverbindung, denn durch die sich entwickelnde Reaktionswärme wird das Stickoxyd zum größten Teile in seine Komponenten zerlegt, und der Sauerstoff dient zur Bildung von Stickstoffperoxyd. Bei der Einwirkung von Stickoxyd auf überschüssiges Fluor aber entsteht bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs eine feste

weiße Substanz, die sich bei steigender Temperatur in eine farblose, leicht verdampfende Flüssigkeit verwandelt. Zu gleicher Zeit kondensiert sich, während Fluor entweicht, in der auf —80° abgekühlten Röhre eine andere farblose Flüssigkeit, die bei geringer Temperaturerhöhung Gasform annimmt.

Das farblose, stark stechend riechende Gas, das die Schleimhäute stark angreift, erweist sich als Nitrylfluorid, NO_2F; es läßt sich zum Erstarren bringen, schmilzt dann bei —139° zu einer bei — 63,5° siedenden Flüssigkeit, und ist durch eine besonders große, chemische Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet.

Zwar wirkt es in der Kälte auf Wasserstoff, Fluor, Chlor, Schwefel, Selen und Stickstoff nicht, aber von Jod, rotem Phosphor, Arsen, Antimon, amorphem Bor, kristallisiertem Silicium und von den meisten Metallen wird es heftig und fast immer unter Feuererscheinung zersetzt. Zahlreiche organische Verbindungen werden von diesem Fluorid angegriffen; beteiligt sich ja nicht allein das Fluor, sondern auch die Nitrogruppe an allen Reaktionen.

Das waren die letzten Versuche, die Moissan auf dem Gebiete seines Elementes ausgeführt hat. Zahlreiche Probleme — wir wissen es aus den gelegentlich in seinen letzten Publikationen eingestreuten Andeutungen — zu lösen, hatte er sich noch vorgenommen, — es sollte ihm nicht mehr vergönnt sein!

Untersuchungen über das Bor und seine Verbindungen.

Es wurde bereits kurz erwähnt[199]), daß Moissan sich schon im Jahre 1890, während er noch intensiv über Fluor arbeitete, der Erschließung neuer Gebiete der anorganischen Chemie zugewandt hatte. Wir sehen ihn zu jener Zeit eifrig mit einer Untersuchung über das Bor und dessen Verbindungen beschäftigt; die außerordentlich wichtigen Arbeiten seiner deutschen Fachgenossen Ludwig Gattermann[200]) und Clemens Winkler[201]) mögen zu diesen Studien wohl mit Veranlassung gegeben haben.

In seiner ersten Veröffentlichung beschreibt Moissan[202]) die Darstellung und die Eigenschaften des Bortrijodides.

Er gewinnt das neue Produkt auf verschiedenen Wegen, zuerst durch Hindurchleiten eines Gemenges von gasförmigem Jodwasserstoff und Bortrichlorid durch ein rotglühendes Porzellanrohr und dann durch Erhitzen von Jod mit amorphem, nach dem Verfahren von Wöhler und Sainte-Claire Deville[203]) dargestellten Bor auf 700° bis 800°. Mit den so erhaltenen Resultaten nicht recht zufrieden, sucht Moissan noch nach einem anderen, bequemeren Darstellungsverfahren und findet es schließlich am zweckmäßigsten, über amorphes, vorher bei 200° im Wasserstoffstrome getrocknetes Bor, das er in einer Kaliglasröhre auf dem Verbrennungsofen nahezu bis zum Weichwerden des Glases erhitzt, trockenes Jodwasserstoffgas zu leiten. So erhält er in der Vorlage durch etwas Jod verunreinigte und infolgedessen purpurrot gefärbte Blättchen, die sich aber leicht dadurch reinigen lassen, daß man ihre Lösung in Schwefelkohlenstoff mit Quecksilber schüttelt.

Reines Bortrijodid bildet farblose, bei 43° schmelzende und bei 210° ohne Zersetzung siedende Kristalle, die sich aber am Lichte sehr leicht verändern, außerordentlich hygroskopisch sind und sich bald zersetzen; bei Rotglut läßt sich der Dampf des Jodids entzünden und brennt mit einer durch Jod stark gefärbten Flamme. Von den chemischen Eigenschaften des reinen Produkts ist als besonders interessant zu erwähnen, daß es von Wasserstoff bei Rotglut nicht angegriffen wird, im Sauerstoffstrome dagegen mit glänzender Flamme zu Jod und Borsäureanhydrid verbrennt, mit geschmolzenem Schwefel und mit Phosphor lebhaft, mit Metallen aber nur sehr träge oder gar nicht reagiert. Silberfluorid bewirkt schon in der Kälte Erglühen und Bildung von Silberjodid, während heftige Ströme von Borfluorid entweichen. Durch Wasser wird das Jodid glatt in Borsäure und Jodwasserstoff, durch absoluten Alkohol in Borsäure und Äthyljodid und durch Äther in Borsäureäthylester und Äthyljodid zerlegt.

Weitere Versuche[204]) lehren, daß das reine Bortrijodid ein außerordentlich wirksames Mittel zur Übertragung von Jod ist. Läßt man das Produkt auf Chloroform einwirken, so erhält man Jodoform und Bortrichlorid. Phosphor und Bortrijodid, beide in Schwefelkohlenstoff gelöst, reagieren miteinander unter Bildung eines rötlichgefärbten Pulvers, dass rasch getrocknet

und im Vakuum erhitzt, etwas Phosphor und Phosphoniumjodid abgibt und einen farblosen Rückstand von Borphosphid liefert; letzteres kann auch bei Rotglut nicht geschmolzen werden und wird durch konzentrierte Salpetersäure nicht verändert, durch Wasserdampf aber in Phosphorwasserstoff und in Borsäure zerlegt.

Ganz besonders wertvoll ist die Beobachtung, daß Bortrijodid mit Kohlenstofftetrachlorid in einer bei 80° bis 90° glatt verlaufenden Reaktion neben Bortrichlorid das bisher nur zweimal und auf viel umständlicherem Wege dargestellte Kohlenstofftetrajodid liefert. G. Gustavson[205]) hatte dieses Produkt, das Tetrajodmethan CJ_4, bei der Einwirkung von Aluminiumjodid und H. Spindler[206]) bei der von kristallisiertem Calciumjodid auf Kohlenstofftetrachlorid erhalten. Die Verbindung wird nun nebenbei gründlich untersucht. Moissan gewinnt prächtig rubinrotgefärbte, mehrere Millimeter lange Kristalle, die sich — und zwar auch bei Gegenwart von pulverförmigem Silber — im Vakuum unzersetzt sublimieren lassen, durch Wasserstoff bei 140° in Jodoform und Jodwasserstoff, durch trockenes Chlor in Chlorjod und Kohlenstofftetrachlorid zerlegt und von Sauerstoff, Schwefel, Phosphor, von den Alkalimetallen, von Silber, Quecksilber und Chromsäurelösung schon in der Kälte angegriffen werden. Silberfluorid verwandelt das Tetrajodid bei 50° in Kohlenstofftetrafluorid, dass sich im regelmäßigen Strome entwickelt. Moissan hat also mit dieser Entdeckung eine neue, elegante Methode geschaffen, nach der die letztgenannte Verbindung[207]) leicht und in sehr reinem Zustande dargestellt werden kann.

Setzt man die Kristalle des Tetrajodmethans im Vakuum dem Sonnenlichte oder dem diffusen Tageslichte aus, oder erwärmt man sie auf 120°, oder läßt man ihre Lösung in Schwefelkohlenstoff mit Natrium, Quecksilber oder Silber in Berührung, so wird Jod abgespalten, und es bilden sich glänzende, blaßgelbgefärbte Nadeln von Tetrajodäthylen C_2J_4[208]), die sich durch langsame Sublimation im Vakuum bei 100° bis 120° z. T. in hexagonalen, stark lichtbrechenden Tafeln erhalten lassen. Wasserstoff ist auf diese neue Verbindung auch bei 200° ohne Einwirkung; Chlor und Brom werden in der Wärme ohne Abscheidung von Jod unter Bildung von Chloro- oder Bromojodiden

addiert; beim Erhitzen im Sauerstoffstrome schmilzt die Verbindung zunächst und zersetzt sich dann in Jod und Kohlenstoff, welch' letzterer verbrennt; Schwefel reagiert erst bei einer 110° überschreitenden Temperatur, indem Jod entweicht und Schwefelkohlenstoff entsteht; schmelzender Phosphor ist ohne Einwirkung. Auch gegen Oxydationsmittel, wie Chromsäure und Salpetersäure, ist Tetrajodäthylen widerstandsfähiger als Tetrajodmethan.

Bald darauf wird die schon kurz erwähnte Einwirkung von Bortrijodid auf Phosphor eingehender studiert[209]), und Moissan kann zeigen, daß sowohl die gewöhnliche als die rote Modifikation des Phosphors beim Erwärmen mit dem Jodid unter Feuererscheinung reagiert. Das früher schon bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff aus den beiden Komponenten erhaltene rötlichgefärbte, amorphe Pulver erweist sich als Borphosphordijodid PBJ_2 und wird durch Sublimation im Vakuum bei 170° bis 200° in prächtige rotgefärbte Kristalle verwandelt; beim Erhitzen im Wasserstoffstrome verliert die Verbindung bei 160° Jod und geht in ein rotgefärbtes Pulver über, das als Borphosphormonojodid PBJ erkannt und durch Erhitzen im Vakuum bei 210° bis 250° in orangegelbgefärbten Kristallen erhalten wird. Wird dieses Produkt im Wasserstoffstrome auf 400° bis 500° erhitzt, so wird es jodfrei, indem das Borphosphid PB[210]) entsteht, welch' letzteres ein lockeres, kastanienbraungefärbtes Pulver darstellt, das bei 200° an der Luft unter glänzender Feuererscheinung verbrennt und sich im Chlorgase oder beim Aufwerfen auf konzentrierte Salpetersäure entzündet. Es geht in einer Atmosphäre von Wasserstoff bei 1000° unter Verlust von Phosphor in das Borphosphid P_3B_5 über. Dieses bildet eine braungefärbte rissige Masse, die viel beständiger ist, auf Salpetersäure nicht verbrennt und sich nur sehr schwer beim Erhitzen im Sauerstoffstrome oder im Chlorgase entzündet[211]).

Jetzt wendet sich Moissan der Gewinnung von amorphem Bor[212]) zu, das rein zu erhalten schon vor ihm nicht wenige hervorragende Forscher vergeblich versucht hatten[213]).

Durch Glühen einer Mischung von gleichen Teilen gepulvertem Borsäureanhydrid und Kalium in einer Röhre von Eisen, Kupfer, Platin oder Glas, Auskochen der Masse mit verdünnter

Salzsäure, Auswaschen mit Wasser und Trocknen bei gelinder Wärme hatten Gay-Lussac und Thénard[214]) zum ersten Male Bor dargestellt.

Der Altmeister der anorganischen Chemie, Johann Jakob Berzelius[215]), ließ gasförmiges Bortrifluorid, das er durch Überleiten über kristallisierte Borsäure und über Bleidioxyd von Siliciumfluorid und Schwefeldioxyd befreit hatte, auf erhitztes metallisches Kalium einwirken, wobei dieses mit rötlichgefärbter Flamme verbrannte und ein Gemenge von Bor und Kaliumfluorid lieferte. Außerdem gewann Berzelius Bor noch durch Glühen von gleichen Teilen Kaliumborfluorid und Kalium oder besser von Natriumborfluorid und Natrium. Das Reaktionsprodukt wurde mit einer Lösung von Ammoniumchlorid ausgewaschen und dann im Wasserstoffstrome geglüht, wobei es einerseits Fluorwasserstoff abgab, andererseits kompaktere Form annahm; jetzt konnte es ohne Verluste gründlich ausgewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

Nach einer kurzen Notiz von Dumas[216]), daß das von ihm entdeckte Hydrat des Bortrichlorids bei Rotglut in Bor und Chlorwasserstoff zerlegt werde, erschienen die gründlichen Arbeiten von Wöhler und Sainte-Claire Deville[217]). Diese Forscher bereiteten amorphes Bor, indem sie gröblich gepulvertes, geschmolzenes Borsäureanhydrid mit Natrium gemengt in einen stark glühenden gußeisernen Tiegel brachten, die Masse mit Kochsalz bedeckten, den Tiegelinhalt nach beendeter Reaktion noch glühend in salzsäurehaltiges Wasser gossen, das gebildete Bor abfiltrierten, zuerst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser auswuschen und schließlich bei gewöhnlicher Temperatur trockneten.

Eine zweite Methode, deren sich Wöhler und Sainte-Claire Deville bedienten, bestand darin, daß sie Kalium- oder Natriumborfluorid mit Magnesium glühten. Nach diesem Verfahren hat dann später auch A. Geuther[218]) gearbeitet[219]). T. L. Phipson[220]) fand 1864, daß auch Borsäureanhydrid durch Magnesium zu einer schwarzgrau gefärbten Masse reduziert werde, die sich in Berührung mit Wasser unter Oxydation entfärbe, mit angesäuertem Wasser aber kein riechendes Gas liefere. Ludwig Gattermann[221]) erkannte es im Jahre 1889 als zweckmäßiger, nicht Borsäureanhydrid, sondern geschmol-

zenen Borax durch Magnesium in einem hessischen Tiegel zu reduzieren, das Reaktionsprodukt mit Wasser auszulaugen, einige Zeit mit konzentrierter Salzsäure zu kochen, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion auszuwaschen und es auf dem Wasserbade zu trocknen. Gemeinsam mit seinem Schüler Henri C. C. Maisch[222]), durch den er die Versuche fortsetzen ließ, konstatierte er, daß das gewonnene graubraun gefärbte Pulver zum größten Teil aus Bor bestand, jedoch mit Bornitrid sowie durch Magnesiumverbindungen verunreinigt war.

Zu ganz anderen Resultaten gelangte aber Clemens Winkler[223]). Als er die berechnete Menge Magnesium oder mehr als diese auf Borsäureanhydrid oder Borax einwirken ließ, fand er, daß beim Erhitzen leicht, und beim Borax sogar unter Feuererscheinung und Verdampfung von Natrium, Reduktion eintritt, daß jedoch als Reaktionsprodukt niemals Bor, sondern Magnesiumborid von verschiedener Zusammensetzung und von verschiedenem Verhalten gegen Säuren resultiert, und daß gemäß dem chemischen Charakter des Bors die Reduktion stets von der Bildung borsaurer Salze begleitet ist.

Schließlich ist noch zu erwähnen, daß Hampe[224]), nachdem er konstatiert hatte, daß geschmolzenes Borsäureanhydrid den Strom nicht leitet, bei der Elektrolyse von geschmolzenem Borax die Bildung von amorphem Bor beobachtete.

Moissan[225]) beginnt seine Untersuchungen, wie es der Lage der Dinge nach nicht anders zu erwarten ist, mit einer sorgfältigen Nachprüfung der älteren Methoden und Ergebnisse.

Nach der Vorschrift von Gay-Lussac und Thénard arbeitend, findet er, daß die Metallröhre, gleichgültig, ob sie aus Kupfer, Eisen, Gold oder Platin besteht, stark korrodiert wird, und daß das Bor stark verunreinigt ist; es enthält beträchtliche Mengen der betr. Metalle, selbst nach wiederholtem Auswaschen mit verdünnter Salzsäure noch Kalium und nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd immer eine gewisse Menge von Wasser und von Wasserstoff. Auch das erste Verfahren von Wöhler und Sainte-Claire Deville liefert kein reines Bor, ja nicht einmal eine homogene Masse; der Borgehalt des Reaktionsproduktes schwankt zwischen 50 und 70 %. Die Hauptverunreinigungen des Rohproduktes bestehen aus Eisen- und Natriumborid und einer geringen Menge Borwasserstoff; behandelt man

das Präparat oftmals mit siedender Salzsäure, so werden die Boride zersetzt, aber ein sehr viel reineres Produkt wird so auch nicht erhalten; z. B. konnten in einer dreißigmal mit siedender Salzsäure ausgezogenen Masse neben 71,97 % Bor 13,50 % Borsäure, etwas Wasserstoff, 5,04 % Eisen, 3,89 % Natrium und 5,28 % Bornitrid nachgewiesen werden. Schließlich wird die Methode von Berzelius geprüft; das danach dargestellte Präparat enthält ebenfalls Boride, die sich nur teilweise durch Waschen mit Salzsäure zersetzen und entfernen lassen.

Alle diese Versuche lehren, daß die Einwirkung eines Alkalimetalls auf Borsäureanhydrid mit sehr großer Wärmeentwicklung erfolgt, und daß sich infolge dieser Temperaturerhöhung das Bor in statu nascendi mit dem überschüssigen Alkalimetall und außerdem mit dem Metall des Gefäßes, in dem die Reaktion sich vollzieht, verbindet. Als eine Gemenge von amorphem Bor, Natrium- und Eisenborid, Borwasserstoff, Bornitrid und kristallisierter Borsäure wird also das von den älteren Forschern bereitete sogen. amorphe Bor erkannt.

Jetzt versucht Moissan[226]) durch Elektrolyse von Borverbindungen zu der amorphen Modifikation des Elements zu gelangen; er bestätigt, daß geschmolzenes Borsäureanhydrid den Strom nicht leitet, und findet, daß man es bei der Methode von W. Hampe mit genau denselben als unzweckmäßig erkannten Verhältnissen zu tun hat wie bei dem Verfahren von Wöhler und Sainte-Claire Deville, denn nicht der Strom, sondern das durch ihn primär abgeschiedene Natrium wirkt als Reduktionsmittel. Aber auch seine eigenen neuen Versuche, geschmolzenes Borsäureanhydrid, das durch Zugabe von 20 % Borax leitend gemacht worden ist, zu elektrolysieren, führen nicht zu dem gewünschten Ziele; neben Bor wird nämlich unter diesen Bedingungen Sauerstoff in Freiheit gesetzt, und in ihm verbrennt das kaum abgeschiedene Element zum größten Teile sofort wieder unter glänzender Lichterscheinung.

So war denn nur noch ein älterer Versuch, die Einwirkung von Magnesium auf die Sauerstoffverbindungen des Bors, zu kontrollieren. Gerade eine solche Untersuchung mußte besonders reizvoll sein; ließ sich doch erwarten, daß eine sorgfältige Nachprüfung darüber Aufklärung bringen konnte, daß zwei so aus-

gezeichnete und bewährte Forscher wie Gattermann und Clemens Winkler zu Ergebnissen gekommen waren, die scheinbar nicht mit einander in Einklang standen[227]).

Gleich die ersten Versuche Moissans zeigen, daß beide Forscher Recht haben, und daß man es durch Veränderung der Magnesiummenge vollständig in der Hand hat, Resultate wie Gattermann oder wie Clemens Winkler zu erhalten. Denn wenn man nicht wie Letzterer die berechnete Menge Magnesium, sondern viel weniger, also einen großen Überschuß von Borsäureanhydrid anwendet, dann besteht das Reaktionsprodukt in der Hauptsache aus Bor; daneben bildet sich kristallisiertes Magnesiumborat, das durch Salzsäure leicht entfernt werden kann, und ferner zwei Magnesiumboride, von denen das eine durch Wasser zersetzt, das andere aber weder von Wasser, noch von Salpetersäure oder Salzsäure angegriffen wird. Damit hat Moissan ein Verfahren gefunden, nach dem er zu reinem amorphen Bor gelangen kann; er hat nur noch dafür zu sorgen, daß sein Präparat auch durch das letztgenannte Magnesiumborid nicht mehr verunreinigt wird. Er schlägt nunmehr folgenden Weg ein: Außerordentlich sorgfältig getrocknetes und feinst pulverisiertes Borsäureanhydrid wird mit ungefähr $^1/_3$ der berechneten Menge von chemisch reinem, also eisen- und kieselsäurefreiem Magnesiumpulver gemischt und in einem bedeckten hessischen Tiegel in einen vorher schon auf lebhafte Rotglut erhitzten Perrotschen Ofen gebracht; nach vier bis fünf Minuten geht die Reaktion unter so starker Wärmeentwicklung vor sich, daß der Tiegel weißglühend wird. Nach dem Erkalten zeigt sich der Tiegel mit einem leicht ablösbaren Kuchen angefüllt, der aus zwei Schichten besteht; die äußere ist nicht stark und sieht schwarz aus, während die innere mehr oder weniger blasig ist, und eine kastanienbraune Farbe besitzt. Nachdem die schwarze Schicht vorsichtig entfernt worden ist, wird die übrig bleibende, braungefärbte Masse zunächst mit viel Wasser und mit reiner Salzsäure ausgekocht, dann mit Wasser gewaschen, mit einer siedenden 10%igen alkoholischen Lösung von Kaliumhydroxyd behandelt und wieder gründlich mit Wasser gereinigt; jetzt wird der Rückstand in einer Platinretorte mit Platinrückflußkühler zehn Stunden mit 50%iger Flußsäure im Sieden erhalten, zum Schlusse wieder

mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen und auf Tonplatten im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Es war zu hoffen, daß das so erhaltene feine, kastanienbraun gefärbte Pulver reines amorphes Bor sein würde, umsomehr, als sich in ihm keine Spur von Wasser, von Wasserstoff oder von Borsäure nachweisen ließ; aber die Analysen zeigten, daß diese Präparate nur zwischen 93,97 und 95,00% Bor, dafür aber noch 2,28 bis 4,05% Magnesium enthielten. Das Magnesiumborid war also noch nicht vollständig zerstört worden. Um es zu entfernen, sieht Moissan nur einen Weg, die erneute Behandlung mit Borsäureanhydrid. Das Pulver also wird mit überschüssigem Borsäureanhydrid gemischt und nochmals in der eben beschriebenen Weise behandelt. Danach erscheint das Reaktionsprodukt etwas heller gefärbt, ist aber auch bedeutend reiner, denn es enthält nur noch ganz geringe Spuren von Magnesium und 98,30% Bor. Immerhin ist es noch mit über 1% einer unlöslichen Substanz behaftet, die sich bei näherer Untersuchung als hauptsächlich aus Bornitrid bestehend erweist. Doch auch dessen Bildung kann verhindert werden, indem man den von den Verbrennungsgasen herrührenden Stickstoff dadurch unschädlich macht, daß man den zur Ausführung der Reduktion bestimmten Tiegel in einen zweiten Tiegel stellt, der vollständig mit einem Gemische von Kohle und Titansäure ausgefüttert ist. So erhält Moissan ein Pulver mit einem Gehalte von 99,2 bis 99,6% Bor. Allein auch dieses Präparat ist noch nicht rein genug; er findet, daß es noch eine geringe Menge von Kohlenstoffborid enthält, das von dem Kohlepulver stammt, sich in der äußeren, schwarzen Schicht des Reaktionsproduktes befindet und nur schwierig entfernt werden kann. Er nimmt daher die Reduktion der Mischung in einem Porzellanschiffchen und innerhalb einer vollständig stickstoffreien Wasserstoffatmosphäre vor, und nun endlich erhält er amorphes Bor, wenn auch in sehr geringer Ausbeute, so doch von größter Reinheit.

Das reine amorphe Bor[228]) zeigt ganz andere Eigenschaften als alle die Gemenge, die man früher für amorphes Bor gehalten hatte. Ein hellbraungefärbtes, abfärbendes Pulver vom spez. Gew. 2,45, läßt es sich durch starken Druck zusammen-

ballen, aber selbst bei der Temperatur des elektrischen Lichtbogens nicht zusammenschmelzen; es entzündet sich an der Luft bei 700°, verbrennt in Sauerstoff mit außerordentlichem Glanze und grünem Lichte und reagiert mit den meisten Metalloïden, mit Ausnahme von Jod, Tellur, Phosphor, Arsen und Antimon; die Alkalimetalle scheinen sich nicht mit Bor verbinden zu können, aber andere Metalle, wie Magnesium, Silber, Platin, Eisen und Aluminium, vereinigen sich mit ihm; die Halogenwasserstoffsäuren wirken nur wenig, die Sauerstoff enthaltenden Säuren aber sehr energisch ein; Wasserdampf wird bei Rotglut unter Feuererscheinung, Kohlenoxyd bei 1200°, Siliciumdioxyd bei Weißglut zersetzt; leitet man bei Rotglut Stickoxyd über amorphes Bor, so erglüht es und verwandelt sich in ein Gemenge von Bornitrid und Borsäureanhydrid, während Stickstoffperoxyd unter den gleichen Bedingungen keine Einwirkung zeigt; Metalloxyde, mit Ausnahme derjenigen der Alkali- und Erdalkalimetalle, können durch amorphes Bor leichter reduziert werden als durch Kohlenstoff; auch die meisten Salze reagieren bei höherer Temperatur sehr energisch; auf verschiedene Metallsalzlösungen wirkt reines amorphes Bor reduzierend; so wird Kaliumpermanganatlösung entfärbt, Ferrichloridlösung reduziert; aus Silbernitratlösung werden schöne Kristalle von Silber ausgeschieden und auch Platin-, Palladium- und Goldchloridlösungen werden unter Abscheidung der betreffenden Metalle zersetzt.

Amorphes Bor erweist sich also als ein noch stärkeres Reduktionsmittel als Silicium und Kohlenstoff, mit denen es aber, der Gesamtheit seiner Eigenschaften nach, in nahen Beziehungen steht.

Eine interessante Beobachtung — daß sich nämlich die Einwirkung von Schwefel auf Bor bei 610° unter glänzender Lichterscheinung vollzieht, und daß das dabei entstehende Produkt durch Wasser unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt wird — veranlaßt Moissan zu Studien über die Borsulfide[229]).

Bisher war nur das Trisulfid B_2S_3 auf verschiedenen Wegen, aber wohl kaum jemals chemisch rein dargestellt worden. Berzelius[230]) hatte es durch Erhitzen seines amorphen Bors mit Schwefel erhalten; Fremy[231]) sowie Skoblikoff und Radloff[232]) konnten dann nachweisen, daß ein ähnliches Produkt

beim Glühen von Borsäureanhydrid und Kienruß, bezw. von Boraten im Schwefelkohlenstoffdampfe entsteht; Wöhler und Sainte-Claire Deville[233]) zeigten später, daß das Trisulfid nicht allein beim Zusammenschmelzen von Bleiglanz mit ihrem amorphem Bor, sondern auch bei gelindem Glühen des letzteren im Schwefelwasserstoffstrome gebildet würde; nach diesem letzteren Verfahren gewann dann auch Paul Sabatier[234]) Bortrisulfid und ermittelte einige physikalische Eigenschaften der Verbindung.

Moissans sehr eingehende Untersuchungen[235]) zeigen, daß man das Trisulfid nach fünf verschiedenen Methoden, durch Einwirkung von Schwefel auf Bortrijodid bei 440°, durch Erhitzen von Schwefel mit reinem amorphen Bor bis auf 1200°, durch Einwirkung von reinem und trockenem Schwefelkohlenstoff auf Bor bei lebhafter Rotglut, durch Erhitzen der Sulfide von Zinn, Arsen und Antimon mit Bor auf Rotglut und schließlich durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf hellrotglühendes reines Bor bereiten kann. Zur Darstellung eignet sich aber eigentlich nur das letztgenannte Verfahren, das ein ausgezeichnet reines Präparat in theoretischer Ausbeute liefert.

Reines Bortrisulfid bildet feine, weiße Nadeln, die durch Wasser glatt in Borsäure und Schwefelwasserstoff zerlegt werden, im Sauerstoffstrome mit grün gefärbter Flamme verbrennen, sich mit Schwefel in allen Verhältnissen mischen und mit ihm z. T. eine chemische Verbindung bilden. Wasserstoff, Stickstoff, Phosphor, Kohlenstoff, Jod und Silicium sind ohne Einwirkung, aber im Chlorgase verbrennt das Sulfid zu Bortrichlorid und Schwefeltetrachlorid, die zu einer bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen, bei —23° festen Doppelverbindung zusammentreten; ebenso reagiert Brom in der Wärme. Die Alkalimetalle sowie Magnesium und Aluminium zersetzen das Sulfid unter Bildung von Metallsulfid, manchmal auch von Borid. Trockenes Ammoniakgas wird unter beträchtlicher Wärmeentwicklung absorbiert; es bildet sich ein gelbgefärbtes Pulver, das beim Erhitzen einen weißen, mit Kalilauge Ammoniak entwickelnden Rückstand hinterläßt. Jodwasserstoff ist ohne Einwirkung, aber trockener Chlorwasserstoff reagiert schon bei 400° und bildet Bortrichlorid und Schwefelwasserstoff. Viele organische Verbindungen werden durch das Trisulfid energisch und häufig unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt.

Bei der Einwirkung von Schwefel auf dunkelrotglühendes Bortrijodid hatte Moissan das Trisulfid erhalten. Als er nun weiter[236]) diese Reaktion dadurch zu vereinfachen sucht, daß er die Komponenten in Schwefelkohlenstofflösung mischt, erhält er ebenfalls weiße Kristalle, aber diese werden durch Wasser unter Abscheidung von Schwefel, Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Borsäure zersetzt. Es ist das Borpentasulfid, das Moissan neu gewonnen hat, aber trotz aller Bemühungen niemals vollkommen rein darstellen konnte. Die Kristalle unterscheiden sich von den Nadeln des Trisulfids besonders dadurch, daß sie sich beim Erhitzen im Vakuum schon beim Schmelzpunkte in Schwefel und Trisulfid zersetzen, und daß sie durch Silber und Quecksilber leicht in die entsprechenden Metallsulfide und in Bortrisulfid zerlegt werden.

In Gemeinschaft mit Henri Gautier bestimmt Moissan[237]) schließlich noch die spezifische Wärme des Bors, die zwischen 0° und 100° zu 0,3066 gefunden wird; dieser Wert ist etwas höher als derjenige, welchen F. Weber[238]) mit sogen. kristallisiertem Bor ermittelt hatte. Aus der Zahl 0,3066 würde sich die Atomwärme 3,3 anstatt 6,4, dem vom Dulong-Petitschen Gesetze geforderten Werte, berechnen.

Wie gründlich Moissan bei seinen Untersuchungen zu Werke ging, vermag man besonders auch daraus zu erkennen, daß er sich bei der Wahl analytischer Methoden niemals auf das Urteil anderer verlassen, sondern die Methoden stets selbst geprüft hat, um sich für ein, seinen Wünschen am meisten entsprechendes Verfahren zu entscheiden.

Bei den Studien über das Bor hat er sich der bekanntlich gleichzeitig von Th. Rosenbladt[239]) und von F. A. Gooch[240]) beschriebenen Methode, die auf der Verflüchtigung der Borsäure als Methylester beruht, bedient, sie aber durch die Konstruktion eines neuen handlichen Apparates zu einem schnell und sicher auszuführenden Verfahren umgearbeitet[241]).

Auch mit dem Bor hat Moissan sich noch weiter beschäftigt; auf die neue Klasse von Borverbindungen, die bei höchsten Temperaturen noch beständigen Boride, die er später entdeckt hat, werden wir weiter unten zu sprechen kommen[242]).

Die Chemie der hohen Temperaturen.

Das Ende des Jahres 1892 brachte der chemischen Welt eine große Überraschung: in der Sitzung vom 12. Dezember führte Henri Moissan den Mitgliedern der Académie des Sciences einen neuen, von ihm konstruierten elektrischen Ofen vor[243]. Alles andere, Resultate über neue, wichtige Untersuchungen auf dem Gebiete des Fluors oder weitere interessante Mitteilungen über Borverbindungen, mit denen Moissan sich gerade zu jener Zeit eifrig zu beschäftigen schien, hätte man, besonders im Auslande, wohl erwartet. Und nun ein elektrischer Ofen! Aus keiner der vorhergehenden Abhandlungen des Forschers vermochte man zu entnehmen, was ihn dazu veranlaßt haben konnte, sich auf ein ganz neues, von wissenschaftlichen Interessen so gut wie nicht berührtes Gebiet zu begeben.

Nur wenige Eingeweihte kennen den inneren Zusammenhang dieser neuesten Mitteilung mit den früheren Untersuchungen Moissans und wissen, daß er sich schon seit Jahren — kurz nachdem ihm die Isolierung des Fluors geglückt war — mit einer großen Idee trägt und ihrer Verwirklichung mit ganzer Kraft nachstrebt.

Die so außerordentlich große Reaktionsfähigkeit des Fluors hatte er dazu verwenden zu können gehofft, amorphen Kohlenstoff in die kristallinische Modifikation, in Diamant, zu verwandeln[244], aber alle dahin zielenden Versuche waren erfolglos verlaufen. Wohl reagiert Kohlenstoff leicht mit Fluor[245], die beiden gasförmigen Verbindungen, die dabei entstehen, zerfallen jedoch beim Erhitzen anders, als man hätte erwarten sollen; nicht Diamant, sondern amorphe Kohle ist das Zersetzungsprodukt. Wie einst bei der Isolierung des Fluors und dann bei der Bereitung von reinem amorphen Bor hat Moissan in aller Stille Versuch auf Versuch angestellt und Mißerfolg auf Mißerfolg konstatiert. Ohne daß die Mitwelt vorläufig etwas davon erfuhr, hat er die drei Modifikationen des Kohlenstoffs einer systematischen Untersuchung unterzogen; er hat ermittelt, unter welchen Bedingungen amorphe Kohle, Graphit und Diamant ineinander übergehen können; er hat bald erkannt, namentlich als er die von der Natur gelieferten Produkte näher unter-

suchen konnte, daß bei der Bildung von kristallisiertem Kohlenstoff der Druck eine große Rolle spielen müsse, und hat zur Erzeugung eines sehr hohen Druckes die Volumenvergrößerung, die Gußeisen bei seinem Übergange von dem flüssigen in den festen Zustand erfährt, benutzt. Dieser Übergang erfolgt bei 1000°, aber um viel Kohlenstoff in dem geschmolzenen Eisen auflösen zu können, genügt eine Temperatur von 1000° nicht, dazu bedarf es viel stärkerer Hitze.

So entstand Moissans elektrischer Ofen, mit dem der geniale Experimentator ein vollständig neues wissenschaftliches Gebiet, die Chemie der hohen Temperaturen, erschloß! Und als der erste elektrische Ofen konstruiert war und die Erwartungen, die man auf ihn gesetzt hatte, erfüllte, da tritt Moissan mit Feuereifer an die Erforschung des neuen Gebietes heran. Unausgesetzt behält er sein Ziel, die künstliche Darstellung des Diamanten, im Auge, aber gleichzeitig stellt er zahlreiche andere Versuche an, und sie alle gelingen. Jetzt sind die Zeiten der Mißerfolge vorbei!

Wohl ahnen die Fachgenossen jener Zeit, daß eine neue Morgenröte für die anorganische Chemie angebrochen ist, wohl staunt man über die Fülle der neu entdeckten, nie vorausgesehenen Tatsachen, wohl bewundert jeder die unvergleichliche Experimentierkunst: aber ein Bild von dem Ziele, dem Moissan zusteuert, kann sich niemand aus den zahlreichen, kurz nach der Konstruktion des ersten elektrischen Ofens veröffentlichten Mitteilungen entwerfen, denn ziemlich planlos erfolgt zunächst eine Publikation nach der anderen. Doch was kümmert das Moissan? „In einem neu erschlossenen Gebiete vorwärts zu dringen, sich nach allen Seiten hin frei zu fühlen und allenthalben neue Probleme auftauchen zu sehen, das schafft ein Glücksgefühl, welches nur diejenigen, die das bittere Vergnügen der Forschung kennen, ganz zu würdigen verstehen“[246]).

Wer auch immer die Geschichte Henri Moissans zu schreiben unternimmt, erkennt bald die große Schwierigkeit, ja die Unmöglichkeit, die Versuchsergebnisse streng chronologisch an der Hand der Comptes rendus hebdomadaires de l'Académie des Sciences zu schildern, weil eben diese kurzen Mitteilungen nicht so auf einander folgen, wie die einzelnen Untersuchungen ausgeführt worden sind. Bei dem regen Publi-

kationseifer Moissans könnte man erwarten, daß Gang der Untersuchungen und Reihenfolge der Veröffentlichungen einander parallel sind. Das ist aber keineswegs der Fall. So würde es kaum möglich oder doch recht mühevoll sein, ein wahres Bild von der Entwicklung dieses so überaus wichtigen, neuen Gebietes der Chemie zu entwerfen, wenn Moissan nicht selbst dem Historiker vorgearbeitet hätte.

Er hat nämlich glücklicherweise von Zeit zu Zeit, und zwar wieder in den Annales de Chimie et de Physique, die neu gewonnenen Resultate so, wie sie zusammen gehören, in umfangreichen Abhandlungen niedergelegt; erst als diese erschienen, vermochte man seiner Zeit zu erkennen, wie zielbewußt jedesmal der Meister vorwärts schritt. Durch diese Veröffentlichungen sowie durch sein Buch „Le four électrique“ hat er, wie auch bei seinen Studien über das Fluor durch die zusammenfassenden Abhandlungen und durch sein Buch „Le fluor et ses composés“, die Aufgabe des Historikers ganz wesentlich erleichtert.

Der elektrische Ofen.

Es ist natürlich, daß schon vor Moissan mancher bestrebt war, die enorme durch den elektrischen Lichtbogen erzeugte Hitze für chemische Reaktionen auszunützen. Die meisten diesen Zwecken dienenden Apparate waren aber für die Technik konstruiert, und alle waren unhandlich, so daß sie für wissenschaftliche Untersuchungen kaum verwendet werden konnten. Moissans elektrische Öfen dagegen sind Laboratoriumsapparate, nicht für technische, sondern für wissenschaftliche Zwecke, für einzelne Experimente und für methodische Untersuchungen konstruiert.

Sein erstes Ofenmodell[247]) bestand aus zwei übereinander liegenden, sich genau deckenden Platten von gebranntem ungelöschten Kalk, deren untere mit einer Furche zur Aufnahme der beiden Kohleelektroden versehen war und in der Mitte eine kleine Höhlung besaß; diese Vertiefung wurde teils als Tiegel selbst verwendet, teils wurde ein kleiner, die Substanz enthaltender Tiegel auf einer Schicht von Magnesiumoxyd in sie hineingestellt. Die obere Platte war da, wo sie dem Lichtbogen Raum geben sollte, leicht ausgehöhlt (Fig. 8); da der Kalk nach Stromschluß an seiner Oberfläche bald schmilzt, wurde eine glatte

Wölbung erhalten, die die ganze Wärme auf die kleine Höhlung zurückstrahlt. Die Elektroden, aus möglichst reiner Kohle bereitet, waren durch zwei Schlitten (Fig. 9) verschiebbar.

Moissans erster elektrischer Ofen unterscheidet sich also von den früher von Siemens und Hutington, von Cowles, von Grabau, von Acheson und anderen konstruierten dadurch, daß die zu erhitzende Substanz nicht mit dem Licht-



Fig. 8.

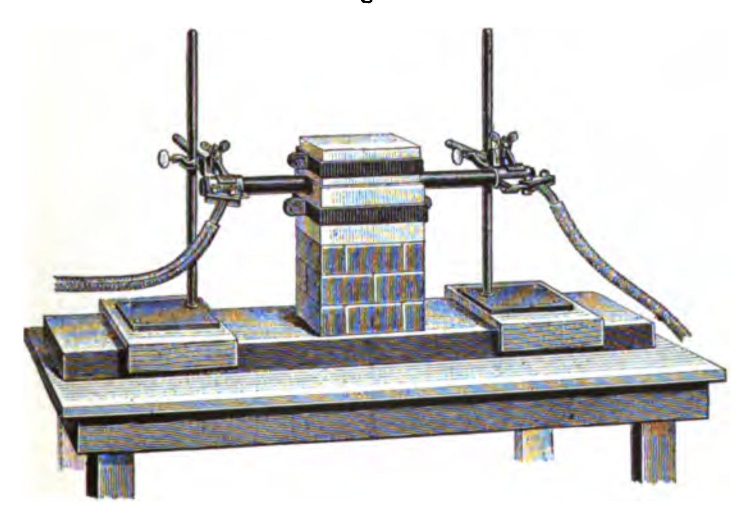


Fig. 9.

bogen, d. h. mit dem Kohlenstoffdampfe in Berührung kommt. *„Cet appareil est un four électrique à réverbère avec électrodes mobiles."*

Bei den ersten Versuchen wandte man eine kleine Edison-Maschine an, die durch einen Gasmotor von vier Pferdekräften betrieben wurde; der Strom, der durch den Ofen ging, hatte 30 Amp. und 55 Volt, und die Temperatur stieg nicht viel über 2250°; bei späteren Versuchen wurden stärkere Ströme

und infolgedessen auch größere Apparate angewandt und Temperaturen von 2500° bis 3000° erreicht.

Sobald man den Lichtbogen überspringen läßt[248]), nimmt man einen sehr starken Blausäuregeruch wahr; die geringe Menge von Wasserdampf, die sich in den Elektroden vorfindet, bildet mit dem Kohlenstoff Acetylen, und dieses vereinigt sich, wie Berthelot[249]) bereits nachgewiesen hatte, unter der mächtigen Wirkung des Lichtbogens mit dem im Ofen anfangs

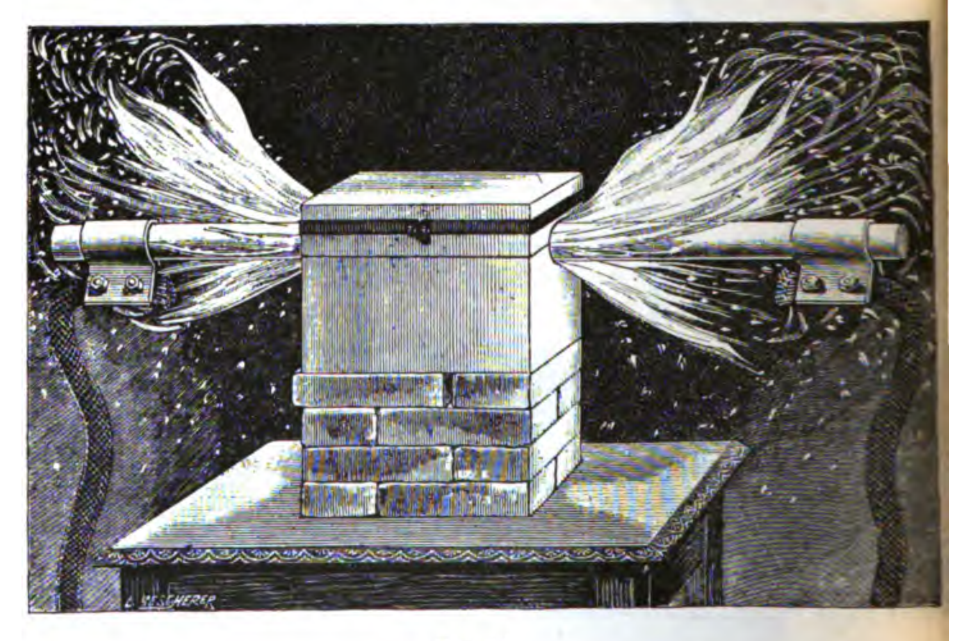


Fig. 10.

immer vorhandenen Stickstoff zu Cyanwasserstoff. So ist auch das vom Ofen ausgestrahlte Licht zunächst durch die Cyanflamme prächtig purpurrot gefärbt, aber bald verschwindet diese Färbung, und bei einem Strome von 360 Amp. und 70 Volt beginnen die Elektroden, deren Abstand man sorgfältig regulieren muß, schon nach drei bis vier Minuten zu glühen. Kurze Zeit darauf schlagen helle Flammen von 40 bis 50 cm Länge aus dem Ofen heraus (Fig. 10), umgeben von weißen Dämpfen des sich verflüchtigenden Kalks. Mit Strömen von 400 Amp. und 80 Volt vollzieht sich das Experiment in fünf bis sechs

Minuten, und unter der Einwirkung eines Stromes von 800 Amp. und 110 Volt vermag man in fünf Minuten ungefähr 100 g Kalk zu verflüchtigen.

Beim Beginne des Erhitzens besitzt der Lichtbogen eine gewisse Beweglichkeit, aber bald vermehren die Dämpfe die Leitfähigkeit; der Strom geht regelmäßig und ohne Geräusch hindurch, während die Hitze und das Licht im Ofen außerordentlich intensiv wird. Hebt man nach der Beendigung des Versuchs die obere Kalkplatte ab, so bemerkt man, daß sie da, wo die Temperatur des Lichtbogens hat wirken können, vollständig geschmolzen ist. Bei Verwendung einer Maschine von 50 bis 100 Pferdekräften bilden sich auf dem Deckel oft wahre Stalaktiten von geschmolzenem Kalk, der langsam von der Wölbung heruntergeflossen und dann bei der Beendigung des Versuchs erstarrt ist. Die Leitfähigkeit des ungelöschten Kalks ist so gering, daß man diese Kalkplatte nach der Abstellung des Stromes ruhig anfassen kann. Diese Eigenschaft war für Moissans Versuche sehr günstig, denn sie gestattete, die von dem Lichtbogen ausgestrahlte Hitze auf einen möglichst kleinen Raum zu konzentrieren.

Bei dem Arbeiten mit hochgespannten Strömen ist immer Vorsicht nötig. Man muß die Zuleitungen und Elektroden sorgfältig isolieren, das Gesicht nicht unnötig lange der Einwirkung des Lichtbogens aussetzen und vor allen Dingen die Augen durch sehr dunkle Brillengläser schützen; andererseits muß man sich immer daran erinnern, daß bei diesen Arbeiten Kohlendioxyd und aus diesem durch die Einwirkung des verdampfenden Kohlenstoffs beständig große Mengen von Kohlenoxyd entwickelt werden, das im Ofen nur unvollständig verbrennt.

Das erste Ofenmodell hat Moissan zu zahlreichen Versuchen, so zur Kristallisation von Metalloxyden[250]), zur Darstellung des aufquellbaren Graphits[251]), zum Beweise für die Leichtflüchtigkeit des Platins[252]), zum Lösen von Kohlenstoff in Silicium, Platin und zahlreichen anderen Metallen[253]) und auch später immer noch verwendet, wenn er die heftige Entwicklung von Kohlendioxyd vermeiden wollte; speziell bei der Reindarstellung von Metallen[254]) hat ihm dieses, sein erstes Modell, vorzügliche Dienste geleistet.

Die Schwierigkeit aber, besonders im Winter große, homogene Kalkplatten zu erhalten, veranlaßten den Forscher bald, als Ofenmaterial Calciumkarbonat, das die Natur ja in allen nur wünschenswerten Formen und Mengen liefert, und das sich auch durch größere Festigkeit auszeichnet, zu verwenden[255]).

Der feinkörnige Kalkstein erhielt die Gestalt eines regulären Parallelepipeds, dessen Größe mit der Intensität des Stromes wechselte. Um ein Zerspringen des Materials bei den hohen Temperaturen zu verhüten, wurden die Steinblöcke vorher getrocknet und außerdem Ofen und Deckel mit Metallstreifen umgeben. Vor dem Trocknen wurde in die Mitte des Blockes eine zylindrische Vertiefung gebohrt, die immer viel größer als der Tiegel, zu dessen Aufnahme sie bestimmt war, gewählt wurde, weil man den Tiegel auf eine Magnesiaschicht stellen mußte, um die Bildung von Calciumcarbid zu verhindern. Außerdem erhielt der Block wieder zwei Rinnen, in denen die Elektroden hin- und hergeschoben werden konnten. Sollten Dämpfe von den bei hoher Temperatur schwer flüchtigen Stoffen kondensiert werden, so wurde ein innen mit fließendem Wasser gekühltes Kupferrohr unter dem Lichtbogen über dem Tiegel angebracht.

Besondere Schwierigkeiten bereitete bei Verwendung von sehr starken Strömen die Verbindung der Kabel mit den Kohleelektroden. Moissan verwandte daher Kupferklammern (Fig. 11) und sicherte den Kontakt durch ein Metallgewebe, das mehrmals fest um die Elektroden gewickelt und plattgedrückt war.

Wurde mit Strömen von 1200 bis 1400 Amp. und 100 Volt gearbeitet, so wurden die Öfen, falls ihre Höhlung nicht sehr groß war, bald unbrauchbar, da der Kalk zusammenschmolz und sich verflüchtigte. Moissan bohrte daher in die Mitte des Blocks eine genügend große, parallelepipedförmige Höhlung, in die er vier dünne Platten aus Magnesia und Kohle so hineinbrachte, daß die Magnesia mit dem Stein in Berührung stand, die Kohle sich aber im Innern des Ofens befand. Ein solcher Ofen kann leicht mehrere Stunden im Betriebe erhalten werden und gestattet also, länger dauernde Versuche anzustellen.

Das Kalksteinmodell diente Moissan dazu, um Silicium- und Zirkondioxyd zu verdampfen und zu destillieren, um die Verflüchtigung von Kupfer, Aluminium, Gold, Uran, Silicium

und Kohlenstoff zu beweisen, um Silicide, Boride, Carbide u. s. w. zu bereiten. Schließlich gelang ihm damit auch zum ersten Male die künstliche Darstellung des Diamanten.

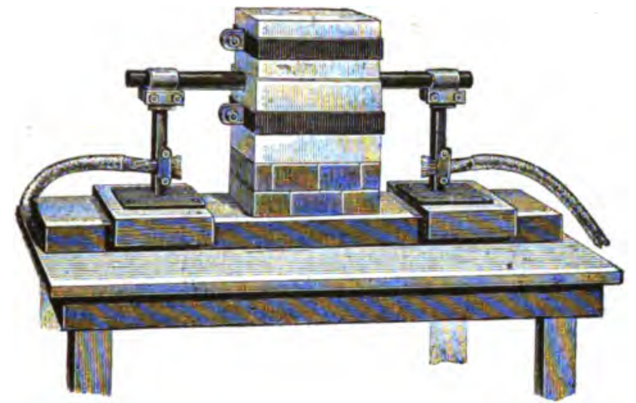


Fig. 11.

Die Einrichtung dieser Tiegelöfen gestattete wohl, sehr große Substanzmengen auf hohe Temperaturen zu bringen, aber man konnte die Einwirkung der den Apparat erfüllenden Gase nicht ausschließen. Während der ganzen Dauer der Versuche entsteht durch die Zersetzung des Kalksteins Kohlendioxyd, das durch die Einwirkung des Elektrodenmaterials zum größten Teile in Kohlenoxyd verwandelt wird, und außerdem liefert der Wasserdampf, der trotz sorgfältigsten Trocknens immer noch in dem Kalkstein eingeschlossen bleibt, regelmäßig ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Um diese Gase bei gewissen Arbeiten ausschalten zu können, hat Moissan[256]) einen Röhrenofen (Fig. 12) konstruiert, indem er durch das Kalksteinmodell ein Kohlenrohr führt, das senkrecht zu den Elektroden steht und 1 cm unter dem Lichtbogen und 1 cm über dem Boden der Höhlung liegt. Mit diesem neuen Modell vermochte er nun stundenlang mit Strömen zu arbeiten, die zwischen 300 Amp. und 70 Volt und 1000 Amp. und 60 Volt schwankten. Der diesen hohen Temperaturen ausgesetzte Teil des Kohlenrohres verwandelt sich vollständig in Graphit; ist aber die Röhre aus reinem Kohlenstoff sorgfältig unter hohem Drucke bereitet, und kommt sie mit dem Kalk nicht in Berührung, so bildet der Graphit einen wahren Filz, und der Durch-

messer des Rohres ändert sich nicht merklich. Will man die direkte Einwirkung der Kohle auf die zu untersuchenden Substanzen vermeiden, so kann man das Rohr mit Magnesia ausfüttern, allerdings ist dann der Versuch durch die Verdampfung dieses Oxyds begrenzt.

So konnte Moissan verschiedene Verbindungen im Stickstoff- oder Wasserstoffstrome mit größter Leichtigkeit schmelzen und verflüchtigen; es gelang ihm, mit diesem Modell beim Erhitzen von Silicium in der Kohlenröhre durch direkte Vereinigung von Kohlenstoff- und Siliciumdampf Kohlenstoffsilicid zu erhalten; auch später hat er sich dieses Modells, so zur Darstellung von Carbiden, von Boriden, Siliciden und Nitriden, bedient. Als besonders zweckmäßig erwies sich dieser Ofen in allen den Fällen, in denen neue Verbindungen in einem bestimmten indifferenten Gase gewonnen werden sollten.



Fig. 12.

In dem soeben beschriebenen Apparate war das Kohlenrohr in horizontaler Lage angebracht. Dadurch, daß Moissan das Rohr um 30 Grad neigte, erhielt er einen kontinuierlich wirkenden Ofen, der besonders zur Herstellung widerstandsfähiger Metalle vortreffliche Dienste leistete. Wurde das Rohr bis zur Mitte mit dem zu reduzierenden Gemisch gefüllt, dann konnte das im geschmolzenen Zustande sich abscheidende Metall leicht auf der geneigten Ebene abfließen.

Schließlich hat Moissan[257]) in Gemeinschaft mit Jules Violle für besondere Zwecke noch ein Modell konstruiert. Dieser Ofen bestand im wesentlichen aus einem Kohlezylinder, in dessen Innerem der Flammenbogen zwischen zwei horizon-

talen Elektroden übersprang. Der Zylinder, dessen Höhe gleich seinem Durchmesser war, bestand aus einem Kohlenrohre, das unten auf einer Kohlenplatte ruhte und oben von einer Kohlenscheibe gleichen Durchmessers verschlossen wurde. Die

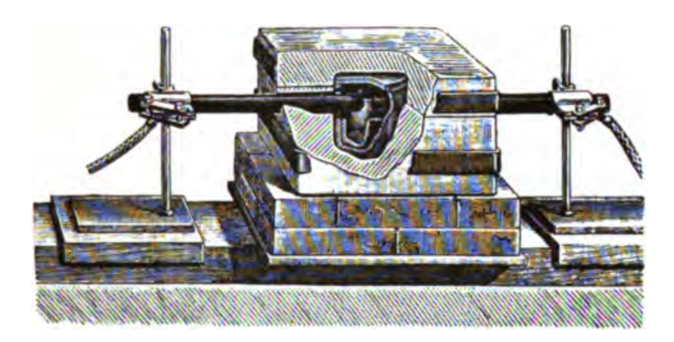


Fig. 13.

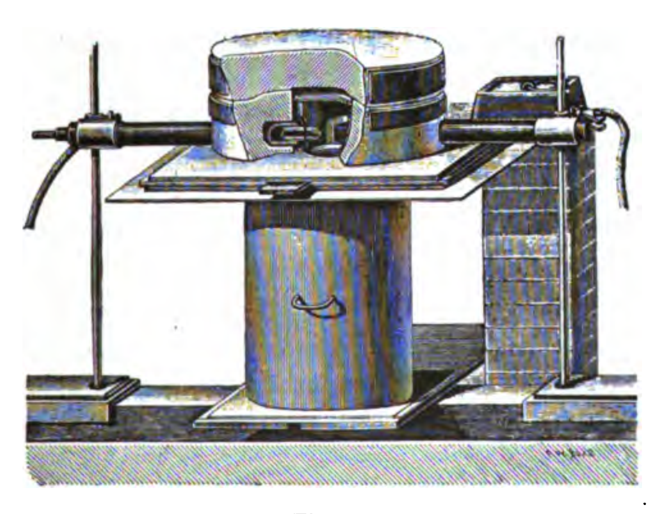


Fig. 14.

Elektroden wurden durch zwei Öffnungen eingeführt. Der Zylinder selbst wurde in einen Kalkstein eingesetzt, der dem von Sainte-Claire Deville und Debray bei ihren Platinschmelzversuchen verwandten nachgebildet war. Von der Kalkschicht war der auf einer Schicht von Magnesiumoxyd ruhende Zylinder durch eine 5 mm dicke Luftschicht getrennt.

Moissan und Violle ließen zwei verschiedene Öfen herstellen. Der erste (Fig. 13) eignete sich besonders zum Schmelzen von strengflüssigen Metallen, wie Chrom und Mangan; er enthielt auf dem Boden des Zylinders einen kleinen Kohlentiegel, in dem sich das Reduktionsgemisch befand. Der zweite (Fig. 14) war speziell für kalorimetrische, die Temperatur des elektrischen Lichtbogens betreffende Messungen bestimmt; der Boden des Zylinders bestand daher aus einer wie eine Schublade beweglichen Platte. An der Anode war ein Kohlenstück angebracht, das von einem mit gelinder Reibung in einer Kohlenröhre gleitenden Kohlenstifte gehalten wurde. Man brauchte nur in einem geeigneten Momente an dem Stifte zu ziehen, um das in Graphit verwandelte Kohlenstück, wenn es die gewünschte Temperatur zeigte, in ein Kalorimeter fallen zu lassen.

Die erhaltenen Temperaturen schwankten naturgemäß erheblich mit der Versuchsdauer und mit der Größe des Ofens; je mehr man das kalorische Feld einschränkte, um so mehr näherte man sich dem mit Hilfe des elektrischen Bogens überhaupt erreichbaren Maximum. Mühelos erreichten denn auch Moissan und Violle mit diesem Ofen Temperaturen von mehr als 3000°.

Verhalten von Oxyden und Metallen im elektrischen Ofen.

Wir haben uns in das Jahr 1892 zurückzuversetzen.

Der erste blinde Versuch, den Moissan mit seinem elektrischen Ofen überhaupt anstellt, gibt die Veranlassung zu Untersuchungen über das Verhalten von Metalloxyden bei hohen Temperaturen[258]), denn es zeigt sich, daß der ungelöschte Kalk, aus dem der erste Ofen gefertigt ist, sich bei der durch den Lichtbogen erzeugten Hitze stark verändert.

Moissan findet, daß Calciumoxyd schon bei einer 2000° nur wenig überschreitenden Temperatur reichlich zu kristallisieren beginnt und bei stärkerem Erhitzen zu einer wasserähnlichen Flüssigkeit schmilzt, die beim Abkühlen zu einer kristallinischen Masse erstarrt; steigert man die Hitze weiter, so fängt der Kalk an zu sieden und destilliert dann mit solcher Leichtigkeit ab, daß man große Mengen des Oxyds in kurzer Zeit verflüchtigen kann.

Die Oxyde von Baryum und Strontium kristallisieren und schmelzen bereits bei niedrigeren Temperaturen. Auch Magnesiumoxyd liefert unterhalb seines Schmelzpunkts Dämpfe, die sich zu glänzenden Kristallen kondensieren; es schmilzt, allerdings schwieriger als Kalk, bei stärkerem Erhitzen und läßt sich schließlich mit Strömen von 1000 Amp. und 80 Volt bequem und schnell destillieren. Schon H. Rose[259]) und später Ditte[260]) hatten darauf hingewiesen, daß Magnesiumoxyd sich mit steigender Temperatur polymerisiert und eine umso größere Dichte besitzt, auf je höhere Temperaturen es erhitzt worden war; durch Moissans eigene Versuche[261]), die er 1894 mit drei verschieden hoch erhitzten Proben von Magnesia angestellt hat, sind diese Angaben vollauf bestätigt worden.

Aluminiumoxyd ist viel leichter flüchtig, und daher ist es erklärlich, daß man früher schon im gewöhnlichen Windofen Korundkristalle erhalten konnte; das geschmolzene Oxyd wird durch eine Spur Chrom rubinrot gefärbt.

Borsäureanhydrid und Zinkoxyd verflüchtigen sich im Lichtbogen rasch, und Kupferoxyd wird augenblicklich in Sauerstoff und in Kupfer, das abdestilliert, zerlegt.

Die Oxyde der Eisengruppe, deren Beständigkeit bei den sonst erreichbaren Temperaturen Moissan früher selbst[262]) nachgewiesen hatte, liefern im elektrischen Ofen geschmolzene, mit kleinen Kristallen durchsetzte Massen.

Titansäure verwandelt sich unter dem Einflusse eines Stromes von 25 Amp. und 50 Volt in schön schwarze, prismatische Kristalle eines niederen Oxyds, das durch einen Strom von 100 Amp. und 45 Volt geschmolzen, dann zersetzt und schließlich verflüchtigt wird.

Setzt man Zirkonerde der Hitze des elektrischen Ofen aus, so schmilzt sie, kommt bei der Einwirkung eines Stromes von 360 Amp. und 70 Volts zum vollen Sieden und entweicht in Form weißer Dämpfe, die sich zu einem weißen, alle Eigenschaften der Zirkonerde besitzenden Pulver verdichten.

Kieselsäure wird mit einem Strome von 350 Amp. und 70 Volts fast augenblicklich geschmolzen und nach wenigen Minuten auch zum Sieden gebracht; dann entweicht aus dem Tiegel ein bläulich gefärbter, leichter Rauch, der zu kleinen, in Flußsäure leicht löslichen Kügelchen kondensiert werden kann.

Bei der Verwendung eines Stromes von 1000 Amp. und 50 Volt geht die Bildung von Kieselsäuredampf sehr reichlich vor sich[263]; innerhalb weniger Augenblicke ist der Experimentator von sehr leichten Fäden umgeben, die lange in der Luft schweben und sich als reine Kieselsäure erweisen.

So konnte Moissan zeigen, daß die widerstandsfähigsten Verbindungen der Mineralchemie im elektrischen Ofen, sei es durch Verflüchtigung oder durch Dissoziation, verschwinden. Aber er geht weiter, er lehrt jetzt, daß auch Elemente, die man bisher für feuerbeständig halten mußte, durch den Lichtbogen verflüchtigt oder destilliert werden können.

Silicium[264]) kann mit einem Strom von 300 Amp. und 80 Volt leicht verflüchtigt werden; die Kristalle schmelzen im Lichtbogen, beginnen dann zu sieden und liefern an den kälteren Stellen des Rohres kleine Tropfen von geschmolzenem Silicium, während die Kristalle sich mit blaßgrün gefärbtem, kristallinischem Kohlenstoffsilicid[265]) bedecken.

Amorpher Kohlenstoff[266]) verwandelt sich unter der Einwirkung eines Stromes von 370 Amp. und 80 Volt innerhalb zwölf bis zwanzig Minuten vollständig in Graphit; an den kalten Stellen der Röhre findet man nach Beendigung des Versuches dünne, leichte Blättchen, die kastanienbraun gefärbt und durchscheinend sind und im Sauerstoffstrome vollständig zu Kohlendioxyd verbrennen. Erhitzt man im elektrischen Ofen eine Kohlenröhre[267]) mit einem Strome von 2000 Amp. und 80 Volt, so sieht man, wie sich das Innere der Röhre bald mit einem schwarzen, leichten Filze bedeckt, der durch die Kondensation von Kohlenstoffdampf entstanden ist; besonders schön ist zu beobachten, wie Silicium, in einer Kohlenröhre bei der Temperatur des elektrischen Ofens verdampfend, sich mit dem gleichzeitig von der Röhre absteigenden Kohlenstoffdampfe zu einem Silicid[268]) vereinigt. Kohlenstoff geht, ohne vorher zu schmelzen, aus dem festen in den gasförmigen Zustand über, und durch Kondensation von Kohlenstoffdampf entsteht ausschließlich Graphit; auch Diamant[269]) verwandelt sich sowohl im Lichtbogen als auch im elektrischen Ofen in Graphit.

Bor[270]) kann im Tiegel des elektrischen Ofens nicht verflüchtigt werden, da sich unter diesen Umständen sofort ein Kohlenstoffborid bildet; bringt man es aber in den Lichtbogen,

so wird es rotglühend und verschwindet, ohne vorher zu schmelzen, mit grün gefärbter Flamme.

Kupfer[271]) wird in einem Kohlentiegel im elektrischen Ofen durch einen Strom von 350 Amp. und 70 Volt rasch verflüchtigt; schon nach einer bis zwei Minuten schlagen hell leuchtende Flammen von 40 bis 50 cm Länge an den Elektrodenöffnungen heraus, umgeben von Strömen gelb gefärbter Dämpfe von Kupferoxyd, das von der Verbrennung des Metalls herstammt. Nach Beendigung des Versuchs zeigt sich rings um den Tiegel ein breiter Kranz von destillierten, geschmolzenen Kupferklümpchen, und auf dem kalten Teile des Rohres hat sich reichlich metallisches Kupfer angesammelt.

Silber wird im elektrischen Ofen zum vollen Sieden gebracht und destilliert dann leichter als Kieselsäure oder Zirkonerde. Man erhält in der Hauptsache geschmolzene Kügelchen neben amorphem, grau gefärbtem Staub und baumartig verästelten Stücken.

Platin schmilzt und verflüchtigt sich im elektrischen Ofen innerhalb weniger Augenblicke und wird teils in Gestalt kleiner glänzender Metallkügelchen, teils in Staubform wieder vorgefunden.

Erhitzt man Aluminium sechs Minuten lang mit einem Strome von 250 Amp. und 70 Volt, so erhält man an den gekühlten Stellen des Rohres ein leicht zusammengeballtes, grau gefärbtes Pulver, das beim Schütteln mit Wasser kleine Aluminiumklümpchen abscheidet. Auch aus den dem Ofen entströmenden Dämpfen kann man auf einer Asbestplatte kleine, mit Aluminiumoxyd bedeckte Metallklümpchen auffangen.

Läßt man auf Zinn einen Strom von 380 Amp. und 80 Volt einwirken, so entweichen, sobald der Ofen in voller Tätigkeit ist, an den Elektroden weiße Dämpfe; man findet auf dem Rohre eine geringe Oxydschicht und daneben Zinn in Form kleiner glänzender Kugeln oder als graugefärbtes, faseriges Gewebe; es gelingt außerdem leicht, an dem äußeren Teile des Ofens kleine mit Oxyd gemengte Zinnkugeln zu verdichten.

Gold entwickelt, im elektrischen Ofen mit einem Strome von 360 Amp. und 70 Volt erhitzt, reichliche Mengen von grünlichgelb gefärbten Dämpfen. Nach sechs Minuten findet man das kalte Rohr mit einem tief dunkel gefärbten, purpurn schimmernden Pulver bedeckt, das sich unter dem Mikroskop als aus

kleinen regelmäßigen Goldtropfen bestehend erweist; auf der zur Kondensation der Dämpfe dienenden Asbestplatte haben sich an der am stärksten erhitzten Stelle zahlreiche sehr kleine Goldkügelchen abgeschieden, die von einem rot gefärbten Kranz und darüber von einer schönen Dunkelpurpurfärbung umgeben sind.

Wenn Mangan der Einwirkung eines Stromes von 380 Amp. und 80 Volt unterworfen wird, so entweichen Dämpfe in reichlichen Mengen, und nach zehn Minuten ist im Tiegel nur noch eine geringe Menge Carbid übrig geblieben; erhitzt man noch etwas länger, so findet man im Tiegel überhaupt nichts mehr vor.

Erhitzt man Eisen mit einem Strome von 350 Amp. und 70 Volt, so ist das gekühlte Rohr nach sieben Minuten mit grau gefärbtem Eisenpulver bedeckt; auf der zur Verdichtung der Dämpfe dienenden Asbestplatte scheidet sich Magneteisen ab.

Uran kann mit Strömen von 350 Amp. und 75 Volt leicht verflüchtigt werden; nach neun Minuten ist der Versuch beendet, und dann findet man auf dem kalten Rohre kleine mit einem graugefärbten Pulver gemengte Metallkugeln. Die Asbestplatte ist mit zahlreichen, gelb gefärbten Kugeln bedeckt, die durch Zerdrücken im Achatmörser von einer Oxydschicht befreit werden können und dann grau und metallglänzend erscheinen. Das so destillierte Uran enthält keine Spur Kohlenstoff und wird vom Magneten nicht angezogen.

Vom Jahre 1904 ab hat sich Moissan[272]) nochmals sehr eingehend mit dem Verhalten von Metallen bei hohen Temperaturen beschäftigt. Im Verlaufe einer mit O'Farrelley[273]) ausgeführten Untersuchung wurden Gemische von Kupfer und Zink, Kupfer und Kadmium, Kupfer und Blei, Kupfer und Zinn, Zinn und Blei im elektrischen Ofen der fraktionierten Destillation unterworfen.

Es zeigt sich, daß beim Erhitzen der Gemische von Kupfer mit Blei, Kadmium oder Zink der Rückstand ausschließlich aus reinem Kupfer besteht, die Trennung der Metalle also vollständig gelingt. Ähnlich verhält sich ein Gemisch von Zinn und Blei, nach dessen Erhitzen im Tiegel fast reines Zinn zurückbleibt. Beim Erhitzen eines Gemenges von Kupfer und Zinn wird beobachtet, daß Zinn trotz seines niedrigeren Schmelzpunkts schwerer flüchtig ist als Kupfer, und daß sich wahrscheinlich eine Kupfer-Zinn-Legierung bildet, deren Zusammensetzung sich während der Destillation nicht ändert. Ist nämlich Kupfer im

Überschusse vorhanden, so reichert sich der Rückstand mit Zinn an; ist aber überschüssiges Zinn in dem Gemische zugegen, so nimmt während der Destillation der Kupfergehalt des Rückstands zu.

Die Gesetze, die für die fraktionierte Destillation zweier Flüssigkeiten gelten, lassen sich auch auf die Destillation von Metallgemischen bei sehr hohen Temperaturen anwenden, denn Kupfer und Blei verhalten sich wie ein Gemisch von Wasser und Äther, Blei und Zinn zeigen das Verhalten einer Lösung von Wasser und Alkohol, und Zinn und Kupfer endlich gleichen einer Lösung von Wasser und Ameisensäure.

Kupfer selbst war von Georg W. A. Kahlbaum, Karl Roth und Philipp Siedler[274]) zum ersten Male destilliert worden. Im Jahre 1905 zeigt Moissan[275]), daß man keineswegs so komplizierter Apparate, wie sie die genannten Forscher anwandten, bedarf, sondern daß man dieses Metall im elektrischen

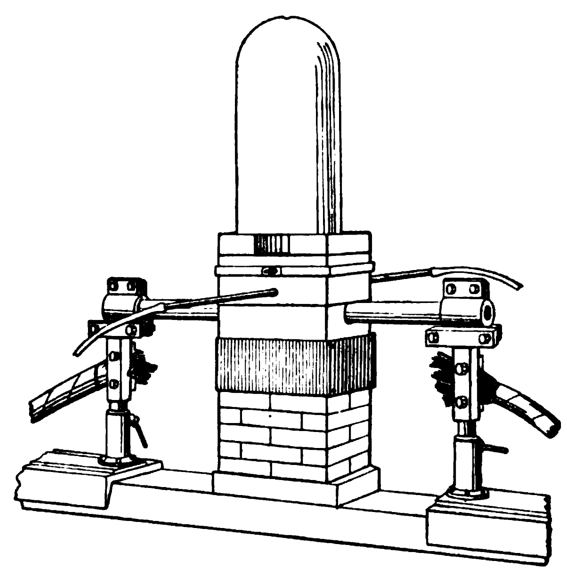


Fig. 15.

Ofen bereits mit Hilfe eines Stromes von 300 Amp. und 110 Volt mit Leichtigkeit destillieren kann. Um die Metalldämpfe zu kondensieren, bringt er, wenn es sich um geringere Mengen handelt, in der Mitte des Ofens ein Kupferrohr an,

durch das ein Strom kalten Wassers fließt; sollen dagegen größere Quantitäten von Metalldämpfen kondensiert werden, so erhält der Deckel des Ofens eine Öffnung, über die eine Glasglocke (Fig. 15) gestellt wird. Mit dem Strom von 300 Amp. und 110 Volt werden in fünf Minuten 50 g, in sechs Minuten 160 g und in acht Minuten 233 g Kupfer verflüchtigt, das sich zum größten Teil auf dem mit Wasser gekühlten Rohre in Form eines aus kleinen Fäden bestehenden Filzes wieder abscheidet. Das im Tiegel zurückbleibende Metall enthält neben geringen Mengen Eisen, Kalk und Aluminium, die von den Verunreinigungen der Elektroden stammen, Graphit: Kupfer löst also bei seinem Siedepunkte Kohlenstoff auf und scheidet ihn beim Erkalten in Form von Graphit wieder aus.

Auch Gold[276]) läßt sich im elektrischen Ofen mit Leichtigkeit destillieren; sein Siedepunkt liegt über dem des Kupfers, aber tiefer als der des Kalks, wahrscheinlich bei 2530°. Mit Hilfe eines Stromes von 500 Amp. und 110 Volt werden in $5^1/_2$ Minuten 10 g, in $6^1/_2$ Minuten 20 g des Metalls verflüchtigt und auf der mit Wasser gekühlten Kupferröhre teils in Form von feinen Fäden, teils in Gestalt mikroskopisch kleiner Kristalle wieder vorgefunden. Das destillierte Gold besitzt alle Eigenschaften des auf gewöhnlichem Wege erhaltenen fein verteilten Metalls; eine allotropische Modifikation des Goldes läßt sich also unter diesen Umständen nicht erhalten. Auch Gold löst wie Kupfer bei seinem Siedepunkte Kohlenstoff auf und scheidet ihn beim Erkalten in Form von Graphit wieder aus.

Es zeigt sich ferner, daß beim Erhitzen verschiedener Legierungen von Gold mit Kupfer oder Zinn die beiden letztgenannten Metalle vor dem Golde abdestillieren; strömen aber Dämpfe von Gold und Zinn gleichzeitig aus dem elektrischen Ofen aus, dann verbrennt das Zinn an der Luft, und es entsteht eine Masse, die dem Cassiusschen Purpur ähnliche Eigenschaften zeigt. Auch andere derartige Purpursorten gewinnt Moissan noch, indem er Gold bei Gegenwart anderer Oxyde, wie Magnesium-, Calcium-, Aluminiumoxyd, Kieselsäure und Zirkonerde, verflüchtigt; der mit Aluminiumoxyd erhaltene Purpur ist orange, der mit Zirkonerde gewonnene lila gefärbt.

Platin[277]), Palladium, Iridium, Rhodium, Ruthenium und selbst Osmium, das man so lange für unschmelzbar gehalten

hatte, sie alle schmelzen unter der Einwirkung eines Stromes von 500 bis 700 Amp. und 110 Volt rasch und beginnen dann bald zu sieden. Wenn man von 150 g Metall ausgeht, ist die Masse in einer bis zwei Minuten geschmolzen und bereits vor Ablauf von vier Minuten in vollem ruhigen Sieden. Aus je 150 g des Metalls destillierten unter dem Einflusse eines Stromes von 500 Amp. und 110 Volt innerhalb fünf Minuten 13 g Platin, 10,2 g Rhodium, 10 g Ruthenium, 9,6 g Palladium und 9 g Iridium; nur beim Osmium, das am schwierigsten zu verflüchtigen ist, mußte ein Strom von 700 Amp. und 110 Volt angewandt werden; dann destillierten aus 150 g innerhalb fünf Minuten 29 g Metall ab. Merkwürdig erscheint, daß das leichter als Platin schmelzende Palladium sich bei der Temperatur des elektrischen Ofens nicht leichter flüchtig erweist als Platin und Rhodium. Auf der gekühlten Kupferröhre findet man nach Beendigung des Versuchs die destillierten Metalle in Form kleiner Kugeln, kristallinischer Blättchen oder, am häufigsten, in Gestalt mikroskopisch kleiner Kristalle wieder vor. Wie Kupfer und Gold lösen auch die Platinmetalle bei ihrem Siedepunkte Kohlenstoff auf, der sich beim Erkalten der Massen als Graphit ausscheidet.

Die nächsten Versuche, über die Moissan[278]) berichtet, beziehen sich auf die Destillation der Metalle der Eisengruppe Nickel, Eisen, Mangan, Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran.

Diese Metalle zeigen sehr verschiedene Siedepunkte; am leichtesten flüchtig ist das Mangan, dessen Destillation sich ohne jede Schwierigkeit vor der des Kalks vollzieht; ein Strom von 500 Amp. und 110 Volt verflüchtigt aus 150 g Mangan im Verlaufe von drei Minuten 38 g und während fünf Minuten 80 g. Dann folgt Nickel, das ruhig siedet und unter der Einwirkung eines Stromes von gleicher Intensität innerhalb neun Minuten vollständig abdestilliert. Von 150 g Chrom destillieren unter denselben Bedingungen innerhalb fünf Minuten gleichmäßig 38 g ab. Eisen läßt sich schon weit schwieriger zum Sieden bringen, da es mit großer Begierde Gase löst, die vor dem Siedepunkte des Metalls unter stürmischem Aufschäumen entweichen; mit stärkeren Strömen aber läßt es sich, besonders wenn das starke Schäumen vorüber ist, ganz gleichmäßig abdestillieren; im Verlaufe von zwanzig Minuten waren mit einem Strome von 1000 Amp. und 110 Volt aus 800 g Metall 400 g verflüchtigt. Uran siedet

bei noch höherer Temperatur als Eisen; ein Strom von 700 Amp. und 110 Volt muß fünf Minuten lang wirken, ehe die Destillation beginnt; dann sind von 150 g Metall 15 g verflüchtigt, während unter dem Einflusse eines Stromes von 900 Amp. und 110 Volt innerhalb neun Minuten 200 g Uran vollständig abdestillieren. Molybdän und Wolfram schließlich sind noch viel schwieriger zu destillieren; mit einem Strom von 700 Amp. und 110 Volt kann Molybdän innerhalb zehn Minuten überhaupt nicht zum Sieden gebracht werden; erst nach zwanzig Minuten hatten sich aus 150 g Metall 56 g verflüchtigt, und von der gleichen Menge Wolfram destillierten ebenfalls erst nach zwanzig Minuten und, als ein Strom von 800 Amp. und 110 Volt angewandt wurde, 25 g ab.

Die Dämpfe aller dieser Metalle wurden wieder auf der mit kaltem Wasser gekühlten Kupferröhre kondensiert; die erhaltenen kristallinischen Massen unterschieden sich abermals in nichts von den auf gewöhnlichem Wege entstehenden fein verteilten Metallen.

Auch ein Metalloid, das Titan, das Moissan selbst mit Hilfe des elektrischen Ofens dargestellt hatte[279]), wird, wenn auch unter Schwierigkeiten, destilliert[280]). 500 g Titan, mit einem Gehalte von 3,2 % Kohlenstoff, entwickelten, im elektrischen Ofen mit einem Strome von 500 Amp. und 110 Volt erhitzt, erst nach vier Minuten Dämpfe; unter diesen Bedingungen konnten im Verlaufe von fünf Minuten 9, bezw. 11 g, innerhalb sechs Minuten aber 17 g abdestilliert werden, und bei Anwendung eines Stromes von 1000 Amp. und 55 Volt waren nach sieben Minuten aus der gleichen Menge 110 g verflüchtigt. Nach Beendigung des Versuchs findet man die Oberfläche des im Tiegel geschmolzenen Titans mit Carbid und Kalk bedeckt vor; die Umgebung des Tiegels, der Ofen selbst und die Elektroden sind mit Titannitrid bedeckt, und auf dem kalten Kupferrohre hat sich neben Kalk und Titannitrid das destillierte Titan abgeschieden, das die gleichen Eigenschaften wie das geschmolzene besitzt.

Im Anschlusse an die mit O'Farrelley ausgeführten Versuche[281]) haben Moissan und Tosio Watanabe[282]) Legierungen von Silber mit Kupfer, Zinn und Blei im elektrischen Ofen erhitzt.

Die Destillation einer aus nahezu gleichen Teilen Silber und Kupfer bestehenden Legierung beginnt, wenn ein Strom von 500 Amp. und 110 Volt angewendet wird, nach fünfunddreißig Sekunden. In den ersten drei Minuten bleibt sich der relative Silbergehalt des Rückstandes ziemlich gleich; dann vermindert er sich nach sechs Minuten sehr rasch; die Masse wird immer reicher an Kupfer und enthält nach fünfzehn Minuten langem Erhitzen nur noch 3,62 % Silber. Eine Legierung von 36,98 % Silber und 64,04 % Zinn beginnt zehn Sekunden, nachdem sie geschmolzen ist, zu destillieren; auch hier entweicht das Silber ziemlich schnell, denn nach zehn Minuten fanden sich in dem Rückstand neben 93,65 % Zinn nur noch 2,93 % Silber vor. Anders aber verhält sich eine Legierung von Silber und Blei. Ein Produkt, das aus 46,24 % Silber und 52,95 % Blei bestand, hinterließ nämlich nach $2^1/_2$ Minuten andauerndem Erhitzen einen zum größten Teile, zu 96,81 %, aus Silber bestehenden Rückstand.

Ihren Siedepunkten nach bilden also diese Metalle die Reihe: Blei, Silber Kupfer, Zinn.

In seiner letzten Mitteilung auf diesem Gebiete, auf dem Gebiete der Chemie der hohen Temperaturen überhaupt, in der einzigen Publikation, die Moissan persönlich für eine deutsche Zeitschrift verfaßt hat, beschreibt er[283]) Versuche über die Destillation von Nickel und Kobalt. Es war ja eine besonders interessante Frage, zu ergründen, ob diese beiden Elemente, deren Eigenschaften und Atomgewichte einander so nahe liegen, denselben oder einen verschiedenen Siedepunkt besitzen. Copeaux[284]) hatte kurz vorher nachgewiesen, daß der Schmelzpunkt des Kobalts bei 1530° und der des Nickels bei 1470° liegt, und Moissan beweist jetzt durch zahlreiche unter gleichen Bedingungen ausgeführten Versuche, daß Kobalt auch weniger flüchtig ist als Nickel; mit einem Strom von 500 Amp. und 110 Volt destillierten innerhalb fünf Minuten ungefähr 56 g Nickel ab, während nur 20 g Kobalt übergingen.

Alle diese Versuche über die Destillation von Grundstoffen bei hohen Temperaturen führen Moissan dazu, eine wichtige, auch heute noch nicht entschiedene Frage, die nach der Temperatur unserer Sonne, zu berühren. Wir können nichts Besseres tun als den Forscher selbst seine Gedanken ausdrücken lassen[285]):

„On sait quelles difficultés présente la détermination de la température de la surface solaire et combien les astronomes et les physiciens sont peu d'accord sur ce sujet.

„D'après Waterston, cette température serait de 9 à 10 millions de degrés, d'après le père Secchi de 1 à 2 millions, d'après Ericsson de 2 millions. Il est bien certain que ces températures parurent illogiques.

„Les expériences de Pouillet, de Soret, de Desains, puis la discussion de Vicaire fixèrent cette température du Soleil de 1398° à 1700° C. Les déterminations de la constante solaire de M. Crova s'ajoutèrent à celles de Pouillet, puis les expériences, poursuivies par notre confrère M. Violle, vinrent apporter sur ce point de nouvelles conclusions.

„Par deux méthodes différentes, M. Violle fut amené à conclure que la température moyenne probable de la surface solaire était comprise entre 2000° et 3000° C.[286]).

„Plus récemment, M. W.-L. Wilson vient de publier des recherches sur ce sujet. En appliquant à ses déterminations le coefficient de transmission de Langley, lorsque le Soleil est au zénith et en le comparant à celui de Rosetti, la température de la surface solaire serait de 6085° absolus. En admettant aussi que la perte due à l'absorption par l'atmosphère solaire fût de un tiers, la température du Soleil serait de 6863° absolus[287]).

„Sans avoir la prétention de résoudre une question aussi difficile, nos expériences y apportent cependant une modeste contribution.

„Aussitôt après sa découverte de l'analyse spectrale Kirchhoff établit que le Soleil contenait du sodium, du calcium, du baryum, du magnésium, du fer, du chrome et du zinc. Plus tard, Angström et Thalen indiquèrent l'existence dans le Soleil de l'hydrogène, du manganèse, puis de l'aluminium; Sir Norman Lockyer, celle du calcium, du strontium, du cérium, du plomb et du potassium.

„Rowland, professeur à l'Université de Baltimore, reprenant l'étude du spectre solaire au moyen des réseaux, a relevé dans les rayons lumineux et ultra-violets plus de 20 000 raies, dont un tiers environ présentait des coïncidences certaines avec les raies des éléments terrestres.

„Parmi ces coïncidences, les raies solaires les plus fortes ont

pu être identifiées avec celles des éléments qui forment la croûte terrestre. De sorte que Rowland a pu admettre que la Terre, portée à la température du Soleil, présentait à peu près le même spectre.

„Depuis ces recherches, d'autres corps ont été signalés dans l'atmosphère solaire, M. Hasselberg y a rencontré le tungstène. Les études spectroscopiques de Thalen, de Cornu, puis celles de M. Hasselberg, ont établi que le titane se rencontrait sourtout dans les couches les plus basses de l'atmosphère solaire.

„Aujourd'hui, la méthode de l'analyse spectrale est assez sûre de ses résultats pour annoncer l'existence dans le Soleil de corps simples qui sont nommés avant même que nous ayons songé à les rechercher à la surface de la Terre. C'est ainsi que l'hélium, caractérisé par son spectre à la surface du Soleil par M. Janssen et par Sir Norman Lockyer, a été retrouvé dans un certain nombre de minéraux terrestres par Sir William Ramsay.

„Tous ces résultats nous démontrent donc que la Terre et le Soleil sont formés d'éléments communs. Cependant, nous ne devons pas oublier que le spectre solaire ne nous donne pas la composition moyenne du Soleil, mais seulement la composition de son atmosphère et des couches extérieures les plus voisines de sa surface.

„Cette étude spectrale de la chromosphère est poursuivie en ce moment au moyen de spectrographes enrigistreurs par M. Deslandres, à l'Observatoire de Meudon, par M. Hale, à Chicago, et par d'autres savants. Nous ne doutons pas qu'elle n'enrichisse la Science de faits nouveaux.

„Mais nous en savons cependant assez aujourd'hui pour conclure que la composition chimique des couches extérieures du Soleil est semblable à celle de la croûte terrestre.

De plus, il est bien vraisemblable que le Soleil, à cause même de la grande quantité de chaleur qu'il rayonne, ne peut être formé seulement de matières gazeuses et qu'il doit contenir un noyau solide ou liquide[288]*). Nous venons d'amener à l'état gazeux, au moyen de l'arc électrique, tous les corps simples ou composés que l'on peut obtenir à la surface de la Terre. Or la température maximum de l'arc électrique a été mesurée par M. Violle et reconnue voisine de 3500°, A cette température, tous les corps connus sont donc gazeux et par suite la température*

du Soleil ne devrait pas s'élever au-dessus de 3500°. Mais, nos expériences ayant été faites à la pression atmosphérique, il va de soi que des pressions plus grandes pourront modifier les phénomènes d'ébullition des différents corps simples ou composés. Seulement ces températures seront loin d'atteindre les chiffres beaucoup trop élevés indiqués autrefois, et elles oscilleront vraisemblablement entre le chiffre de M. Wilson 6590° C. et ceux de M. Violle compris entre 2000° et 3000° C. en se rapprochant vraisemblablement de ces derniers."

Wie dem auch sein möge, mit berechtigtem Stolze konnte Moissan nach Beendigung dieser seiner Versuche sagen:

„*De cet ensemble de recherches, nous pouvons tirer la conclusion qu'il n'existe pas de corps réfractaires. Les composés qui subsistent à la température de l'arc électrique sont volatilisés. Parmi les métalloides, le carbone et le bore à température très élevée passent, à la pression ordinaire, de l'état solide à l'état gazeux. Le titane fond, puis distille. Tous les métaux, par une élévation de température suffisante, sont d'abord liquides, puis prennent l'état gazeux avec facilité.*

„*Ainsi se trouve justifiée cette phrase écrite par Buffon*[289]: «*Selon moi, les substances les plus simples et les plus réfractaires ne résisteraient pas à cette action du feu, si l'on pouvait l'augmenter à un degré convenable.*»"

Gewinnung von Elementen im elektrischen Ofen.

Die hohe Temperatur des elektrischen Ofens gestattete somit, Reaktionen, die man bisher wegen der Unzulänglichkeit der Wärmequellen für begrenzt gehalten hatte, zu erweitern[290]).

Eine derartige Reaktion ist auch die, auf welche Moissan bereits bei seinen ersten Versuchen über die Verflüchtigung der Kieselsäure[291]) aufmerksam wurde. Setzte er nämlich das Experiment nicht bis zur vollständigen Vertreibung der Kieselsäure fort, so fand er im Kohlentiegel seines Ofens die charakteristischen Kristalle von Silicium vor. Kein Zweifel, das Oxyd kann also bei hohen Temperaturen durch Kohlenstoff reduziert werden. Noch deutlicher läßt sich diese unerwartete Tatsache dadurch beweisen, daß man eine Mischung von Bergkristall und Kohlenpulver in einem einseitig geschlossenen Kohlenzylinder im elek-

trischen Ofen stark erhitzt, denn dann enthält das Rohr nach dem Erkalten neben Kieselsäureflocken und Kohlenstoffsilicid etwa 28 bis 30 % kristallisiertes Silicium; aber nur sehr hohe Temperaturen ermöglichen diese Reduktion; andernfalls entzieht sich ein Teil des Siliciumdioxyds der reduzierenden Wirkung des Kohlenstoffs und findet sich nach Beendigung des Versuchs in Form von Kristallen oder von geschmolzenen kleinen Kugeln wieder vor.

Wie wertvoll diese interessante Beobachtung für einen Experimentator wie Moissan war, erkennen wir aus den davon ausgehenden zahlreichen einzigartigen Untersuchungen, deren Ergebnisse er in den Jahren 1893 bis 1906 veröffentlicht hat.

Mit Hilfe des elektrischen Ofens lehrt Moissan Oxyde, die man bisher nicht für reduzierbar hielt, mit Kohle zu reduzieren und mit Leichtigkeit Metalle, die man früher gar nicht oder nur mit großer Mühe gewinnen konnte, aus Schmelzflüssen zu erhalten. Es genügt, einen mit Kohle und dem zu reduzierenden Oxyde angefüllten Kohlentiegel in dem mit Magnesiumoxyd ausgefütterten Ofen aus gebranntem Kalk oder aus Kalkstein zu erhitzen oder, falls es sich um die Darstellung leichter flüchtiger Metalle wie Calcium, Strontium oder Baryum handelt, den Röhrenofen zu verwenden. Im letzteren Falle arbeitet man in einem Wasserstoffstrome, der die Metalldämpfe mitführt und die geschmolzenen Metalle selbst in einer gekühlten Vorlage abgibt. Es ist natürlich, daß fast alle so dargestellten Produkte verschiedene Mengen von Kohlenstoff enthalten; aber Moissan hat den Weg gewiesen, auf dem die meisten Metalle — nur wenige wurden niemals ganz rein erhalten — von dieser Verunreinigung befreit werden können.

Des Forschers erste Versuche[292]) bezwecken die Darstellung von Uran, das früher schon, besonders von Péligot[293]) und von Clemens Zimmermann[294]) durch Reduktion des Chlorids mittels Kalium oder Natrium bereitet, aber nicht vollkommen rein erhalten worden war. Moissan glüht Uranylnitrat, reduziert das hierbei entstehende Oxydgemisch mit Kohle durch einen Strom von 450 Amp. und 60 Volt und erhält so in wenigen Augenblicken einen sehr harten, aus Uran und 0,1 bis 13,5 % Kohlenstoff bestehenden Metallregulus, der bei gewöhnlicher Temperatur Wasser langsam zersetzt und in feiner Verteilung

an der Luft wie pyrophorisches Eisen verglimmt. Wenig später[295]) zeigt er, wie man das kohlenstoffarme Material dadurch, daß man es mit grünem Uranoxyd bedeckt und mehrere Stunden lang in einem Schmiedeofen erhitzt, leicht in reines Metall verwandeln kann; gleichzeitig weist er einen neuen Weg, auf dem man direkt zu reinem Uran gelangen kann. Er hat nämlich gefunden, daß Natriumchlorid und Uranchlorid bei dunkler Rotglut sich zu einer apfelgrün gefärbten Verbindung $UrCl_4$, 2 NaCl vereinigen, die die bekannten unangenehmen Eigenschaften des Uranchlorids nicht mehr besitzt; das Produkt ist nicht hygroskopisch und läßt sich leicht, ohne Zersetzung zu erleiden, im Schmelzflusse erhalten. Diese Verbindung eignet sich in vortrefflicher Weise zur Darstellung von reinem Uran, denn sie läßt sich sowohl leicht mit Natrium reduzieren als auch bequem durch den elektrischen Strom zerlegen. Nach dem letztgenannten Verfahren wird das Metall besonders rein und sogar kristallisiert erhalten.

Reines Uran ist vollständig weiß und weniger bläulich gefärbt als Eisen, dem es sich in seinen allgemeinen Eigenschaften nähert; wie jenes läßt es sich feilen, härten, oxydieren und karburieren. Das fein gepulverte Metall verbrennt im Sauerstoffstrome schon bei 170°, wird von den Halogenwasserstoffsäuren bei Rotglut energisch angegriffen und zersetzt Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur; es besitzt eine ausgesprochene Verwandtschaft zum Stickstoff, die sich schon darin äußert, daß das Metall stets stickstoffhaltig ist, wenn es nicht in einem indifferenten Gase bereitet wurde. Vollständig eisenfreies Uran zeigt keine Einwirkung auf die Magnetnadel und läßt sich im elektrischen Ofen viel leichter verflüchtigen als Eisen.

Die ersten Versuche über die Darstellung von Mangan stammen ebenfalls aus dem Jahre 1893[296]). Durch Reduktion eines Gemisches von reinem Manganooxyd und Kohle erhält Moissan mit einem Strome von 300 Amp. und 60 Volt in fünf bis sechs Minuten, mit einem Strom von 100 Amp. und 50 Volt aber erst in zehn bis fünfzehn Minuten einen Regulus von kohlenstoffhaltigem Mangan, dessen Kohlenstoffgehalt, je nachdem ein Überschuß von Oxyd oder von Kohle angewandt wird, zwischen 4 und 14,6 % schwankt. Das kohlenstoffarme Produkt verändert sich an der Luft nicht, aber die mehr Kohlen-

stoff enthaltenden Präparate werden schon durch geringe Mengen von Feuchtigkeit unter Entwicklung von Wasserstoff und von Kohlenwasserstoffen zersetzt. Im Jahre 1896 erfahren wir[297]), daß man das Rohmangan leicht reinigen kann, wenn man es in einer Hülle von Manganooxyd im Schmiedeofen erhitzt. Das reine Metall ist weich, läßt sich leicht feilen und ritzt Glas nicht.

Zur technischen Darstellung des Metalls geht man von Braunstein aus, den man zuvor im Perrot-Ofen ausglüht und dann mit Kohle gemischt der Einwirkung eines Stromes von 500 Amp. und 50 Volt unterwirft; man erhält so in vorzüglicher Ausbeute ein durchschnittlich 90 % Mangan enthaltendes Rohprodukt, das sich in der oben beschriebenen Weise leicht von den Verunreinigungen, Kohlenstoff und Silicium, befreien läßt.

Gleichzeitig mit dem Rohmangan hat Moissan im Jahre 1893 zuerst kohlenstoffhaltiges, ferner aber auch reines Chrom gewonnen[298]). Ein Strom von 350 Amp. und 50 Volt reduziert in acht bis zehn Minuten, ein Strom von 30 Amp. und 50 Volt in dreißig bis vierzig Minuten ein Gemisch von Chromioxyd und Kohle zu einem im äußersten Falle 8,6 bis 11,9 % Kohlenstoff enthaltenden Regulus, der beim nochmaligen Erhitzen mit Chromioxyd im elektrischen Ofen in kohlenstofffreies Chrom übergeht.

Kurze Zeit danach zeigt Moissan[299]), nachdem er sich im Laboratorium 20 kg Chrom dargestellt hat, daß man so zwar den gesamten Kohlenstoff entfernen kann, aber doch kein reines Produkt erhält; das Metall ist nämlich „gebrannt". Er versucht infolgedessen das Rohmaterial durch Erhitzen mit Kalk vom Kohlenstoff zu befreien und erreicht seine Absicht auch zum größten Teile; denn jetzt enthält das Metall nur 1,5 bis 1,9 % Kohlenstoff und kristallisiert leicht. Im elektrischen Ofen vollzieht sich aber, wenn das Chrom genügend rein ist und etwas länger erhitzt wird, eine zweite, der ersten entgegengesetzte Reaktion: das gesamte Metall wird unter der Mitwirkung des geschmolzenen Kalks und der Ofengase in ein prächtig kristallisierendes Doppeloxyd von Chrom und Calcium übergeführt. Jetzt weiß Moissan, welchen Weg er einzuschlagen hat, um zu reinem Chrom zu gelangen; er formt aus diesem leicht herstellbaren Doppeloxyde in der Höhlung seines Kalkofens einen Mantel und schmilzt in dessen Mitte das kohlenstoffarme Rohmaterial noch einmal. Nun erhält er ein glänzendes Metall,

das sich leicht polieren und feilen läßt: es ist reines Chrom, das keine Spur von Kohlenstoff mehr enthält.

Das reine Chrom ist an der Luft unveränderlich, ohne Einwirkung auf die Magnetnadel und ritzt Glas nur schwierig. Es verbrennt im Knallgasgebläse z. T. unter glänzendem Funkensprühen und ist schwerer schmelzbar als das rohe Chrom und Platin; im elektrischen Ofen erst schmilzt es zu einer glänzenden, beweglichen, dem Quecksilber ähnlichen Flüssigkeit. Chemisch ist es außerordentlich reaktionsfähig; es verbindet sich bei höherer Temperatur mit Sauerstoff, Schwefel, Silicium und Bor, es zerlegt in der Hitze Schwefelwasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Chlorwasserstoff, wird durch verdünnte Säuren in der Wärme angegriffen und von Alkalinitraten bei dunkler Rotglut energisch oxydiert. Besonders schön wirkt sein Verhalten gegen geschmolzenes Kaliumchlorat, denn das reine Chrom bewegt sich auf der flüssigen Masse unter glänzender Feuererscheinung wie Kalium auf Wasser.

Aus dem Chromeisenstein hat Moissan[300]) unter den oben erwähnten Bedingungen eine geschmolzene, vollkommen homogene Legierung von Eisen und Chrom erhalten, die sich zur technischen Darstellung von Alkalichromaten eignet; sie verwandelt sich nämlich beim Eintragen in schmelzendes Kaliumnitrat in ein Gemenge von Alkalichromat und Eisenoxyd, die durch Wasser leicht zu trennen sind.

Auch Wolfram[301]) kann im elektrischen Ofen leicht und in beliebig großen Mengen gewonnen werden. Es genügt, ein Gemenge von Wolframsäure und Kohle mit einem Strome von 350 Amp. und 70 Volt zu erhitzen, um schon nach kurzer Zeit eine Metallschmelze zu erhalten. Wendet man einen Überschuß von Wolframsäure an, so ist das Metall direkt rein, doch zieht es Moissan zunächst vor, ein schwach kohlenstoffhaltiges Produkt darzustellen und dieses durch Zusammenschmelzen mit überschüssiger Wolframsäure vom Kohlenstoff zu befreien. Später[302]) hat er ein Verfahren mitgeteilt, nach dem man sofort zum reinen Metall gelangen kann. Mischt man aber die Wolframsäure mit viel überschüssiger Kohle und wendet man noch stärkere Ströme an, so gelingt es, bis 18,8 % Kohlenstoff in die Wolframschmelze einzuführen.

Das reine Metall ist hart und glänzend, läßt sich leicht

polieren und feilen, zeigt auf die Magnetnadel keine Einwirkung und schmilzt bei höherer Temperatur als Chrom und Molybdän. Es reagiert mit Fluor schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Feuererscheinung und Bildung eines flüchtigen Fluorids, verbindet sich mit Silicium und Bor beim Erhitzen zu kristallinischen Verbindungen, zerlegt Kohlendioxyd schon bei 1200° und wird durch ein Gemenge von Flußsäure und Salpetersäure rasch gelöst. Schwefelsäure, Salzsäure sowie Flußsäure allein zeigen dagegen wenig Einwirkung. Durch Oxydationsmittel, wie Bleidioxyd oder geschmolzenes Kaliumchlorat, wird gepulvertes Wolfram unter Feuererscheinung angegriffen; geschmolzenes Natriumkarbonat bewirkt langsam, ein Gemenge von diesem mit Natriumnitrat schnell Auflösung des Metalls.

Mit der Darstellung des Molybdäns, das zuerst im Jahre 1792 von Hjelm[303]) bereitet worden war, hatten sich vor Moissan schon viele ausgezeichnete Forscher, namentlich Berzelius[304]), Wöhler[305]), Debray[306]), Loughlin[307]) und Rammelsberg[308]), eingehend beschäftigt; rein war aber das Metall trotz aller Verschiedenheit der angewandten Methoden niemals erhalten worden.

Auch Moissan[309]) gelang es bei seinen ersten, im Jahre 1893 mitgeteilten Versuchen noch nicht, reines Molybdän durch Erhitzen des mit Kohle gemengten Dioxyds im elektrischen Ofen zu gewinnen; das Reaktionsprodukt enthielt stets Kohlenstoff, dessen Gehalt bis zu 10 % betrug. Erst als er[310]) 1895 einen Überschuß des Dioxyds und einen Strom von 800 Amp. und 60 Volt anwandte, bestand der Regulus aus reinem Metall; allerdings darf die Reduktion nicht länger als sechs Minuten dauern, sonst wird das Molybdän flüssig, greift den Tiegel an und sättigt sich mit Kohlenstoff.

Das reine Metall ist so leicht dehnbar wie Eisen; es läßt sich feilen und polieren, in der Wärme schmieden und ritzt weder Glas noch Quarz. Erhitzt man es mit Kohlenstoff, so wird es zementiert und liefert durch Härten einen Stahl, der bedeutend härter ist als reines Molybdän. Beim Erhitzen an der Luft oder im reinen Sauerstoffstrome verwandelt sich das reine Metall ausschließlich in Molybdänsäure. In kompakten Stücken wird es von Fluor nicht angegriffen, in Pulverform aber ohne Feuererscheinung in ein flüchtiges Fluorid verwandelt;

mit Ausnahme von Jod reagieren die anderen Halogene mit Molybdän beim Erhitzen, und Bor und Silicium vereinigen sich mit dem Metall bei der Temperatur des elektrischen Ofens zu kristallinischen Verbindungen.

Alle die bisher angestellten Versuche waren relativ leicht auszuführen gewesen; der Darstellung von Vanadin aber[311]) stellten sich die größten Schwierigkeiten in den Weg.

Das gelbbraun gefärbte, ziemlich leicht schmelzbare Oxyd, das Moissan durch Glühen von Ammoniumetavanadat erhält und mit Kohlenpulver mischt, läßt sich unter den bisher eingehaltenen Bedingungen überhaupt nicht reduzieren. Man muß den Lichtbogen in dem Pulver selbst übergehen und zwanzig Minuten wirken lassen, um wenigstens an der Oberfläche kleine Metallkörner von kaum Linsengröße zu erhalten. Erst eine Maschine von 150 Pferdekräften, die einen Strom von 1000 Amp. und 70 Volt lieferte, war imstande, vollständige Reduktion zu bewirken; aber das Reaktionsprodukt stellte nur mit 25 % Kohlenstoff verunreinigtes Vanadin dar.

1896 hat dann Moissan[312]) auf außerordentlich mühsamem Wege aus vanadinführender Kohle reines Vanadinsäureanhydrid bereitet und dieses mit Kohle gemischt durch einen Strom von 1000 Amp. und 60 Volt unter Einleiten von Wasserstoff in seinem Röhrenofen reduziert. So gewinnt er ein nur noch 4,4 bis 5,3 % Kohlenstoff enthaltendes Rohmetall, das in allen seinen Eigenschaften mit dem von Roscoe[313]) aus Vanadinchloriden und Wasserstoff, bezw. Natrium erhaltenen Vanadin übereinstimmt.

Trotzdem es so hoch schmilzt, vermag Vanadin[314]) doch bei der Temperatur des elektrischen Ofens leicht Legierungen zu bilden. Durch Erhitzen eines Gemenges von Ferrioxyd, Vanadinsäureanhydrid und Kohle im elektrischen Ofen erhält Moissan eine Legierung mit 18,16 % Vanadin, 72,96 % Eisen und 8,35 % Kohlenstoff, die spröde ist, sich aber noch feilen läßt. Mit Kupferoxyd gewinnt er einen gut geschmolzenen, bronzefarbigen Metallregulus, der 3,38 % Vanadin neben 96,52 % Kupfer enthält, sich sehr leicht feilen und schmieden läßt und eine größere Härte besitzt als Kupfer allein. Eine Legierung von Vanadin mit Aluminium läßt sich leicht dadurch herstellen, daß man auf die Oberfläche von Aluminium, das in einem

Tontiegel geschmolzen ist, ein Gemenge von Vanadinsäureanhydrid und Aluminiumfeile streut: unter glänzender Feuererscheinung tritt die Bildung einer 2,5 % Vanadin enthaltenden Legierung ein, die geringe Härte zeigt und sich leicht schmieden und feilen läßt. Alle Versuche, Silber mit Vanadin zu legieren, verliefen aber erfolglos.

Im Jahre 1894 berichtet Moissan, nachdem er kurz vorher[315]) die Verunreinigungen, die das käufliche, nach dem Verfahren von Sainte-Claire Deville[316]) dargestellte Aluminium enthält, nachgewiesen und bestimmt hat, über neue, interessante Versuche. Er zeigt, daß Tonerde, die man bisher zu den durch Kohlenstoff nicht reduzierbaren Oxyden gerechnet hatte, bei den höchsten im elektrischen Ofen erreichbaren Temperaturen durch Kohle verändert wird[317]). Bringt man reine Korundkristalle in einem Schiffchen in die Mitte der Kohlenröhre des elektrischen Ofens, und erhitzt man sie mit einem Strome von 1200 Amp. und 80 Volt, so wird das Aluminiumoxyd binnen wenigen Minuten verflüchtigt. Das vollständig in Graphit verwandelte Schiffchen enthält keine Spur von Asche, und auf beiden Seiten des Rohres findet man einen kristallinischen Filz von Graphit und Tonerde und darüber kleine Kügelchen von metallischem Aluminium. Erhitzt man Tonerde in einem einseitig geschlossenen Kohlenrohre mit einem Strome von 300 Amp. und 65 Volt, so entweichen aus der Röhre reichlich Dämpfe, die sich nach der Verdichtung als Aluminiumoxyd erweisen; nur an dem am stärksten erhitzten Boden der Röhre findet man ein Gemenge von Aluminium und einem Aluminiumcarbid. Diese Versuche beweisen, daß Tonerde im elektrischen Ofen mit Kohle geschmolzen werden kann, ohne Reduktion zu erleiden, daß letztere aber sofort erfolgt, wenn die Dämpfe beider Substanzen auf noch höhere Temperaturen erhitzt werden. Von dem metallischen Aluminium, das sich dann bildet, verbindet sich jedoch ein Teil sofort mit dem Kohlenstoff.

Weitere Untersuchungen[318]) lehren, daß elektrolytisch dargestelltes Aluminium außer Kohlenstoff und Stickstoff meist noch eine Verunreinigung, nämlich Natrium, enthält; das Natrium ist es besonders, das den schädlichen Einfluß auf die Eigenschaften der aus dem Metalle dargestellten Legierungen aus-

übt. Mit der Entdeckung[319]) aber, daß Vanadin sich im elektrischen Ofen leicht mit Aluminium legieren läßt, hat Moissan zugleich ein neues Verfahren, wertvolle Legierungen mit Leichtigkeit zu bereiten, geschaffen[320]).

Die Methode ist vielfacher Anwendung fähig. Wirft man ein aus Aluminiumfeilspänen und dem zu reduzierenden Metalloxyde bestehendes Gemisch auf schmelzendes Aluminium, so verbrennt ein Teil des Aluminiums an der Oberfläche des Bades und entwickelt dadurch so viel Wärme, daß die widerstandsfähigsten Oxyde reduziert werden: das dabei aus dem Oxyde entstehende Metall geht kontinuierlich in das geschmolzene Aluminium über und legiert sich mit ihm.

Auf diese einfache Weise, also ohne Anwendung irgend eines Flußmittels, wodurch nur Verunreinigungen in das Bad gelangen würden, stellt Moissan die verschiedenartigsten Legierungen von Aluminium mit Nickel, Molybdän, Wolfram, Uran und Titan dar. Es gelingt ihm sogar Produkte zu gewinnen, die bis zu 75 % Wolfram enthalten. Diese verschiedenen Legierungen sind von außerordentlich großem, nicht allein wissenschaftlichen, sondern auch praktischen Interesse, denn sie gestatten, die schwerschmelzbaren Metalle mit anderen, auch niedrigerer schmelzenden zu vereinigen.

Es ist bekannt, daß geschmolzenes Kupfer z. B. nur geringe Mengen von metallischem Chrom zu lösen vermag. Dagegen wird eine Legierung von Aluminium und Chrom von schmelzendem Kupfer in allen Verhältnissen aufgenommen. Es bildet sich dabei eine aus den drei Metallen bestehende Masse, aus der das Aluminium, wie Moissan lehrt, leicht dadurch entfernt werden kann, daß man die Schmelze mit einer dünnen Schicht von Kupferoxyd bedeckt. Das Kupferoxyd löst sich und verbrennt das Aluminium; die dabei gebildete Tonerde scheidet sich auf der Oberfläche des Bades aus[321]).

Die interessanten Beobachtungen, die Moissan bei der Reduktion von Uranoxyd, Kieselsäure und Vanadinsäure gemacht hatte, veranlaßten ihn Ende des Jahres 1894 dazu, Titan darzustellen[322]), das man bisher nur in Form eines sehr wenig reinen Pulvers erhalten hatte. Berzelius[323]) hatte versucht, Kaliumtitanfluorid mit Kalium zu reduzieren, und war dabei zu einem rötlich gefärbten Pulver gelangt, das später von Wöhler und Sainte-

Claire-Deville[324]) als Titannitrid erkannt wurde. Wöhler[325]) hatte teils allein, teils gemeinschaftlich mit Sainte-Claire-Deville[326]) Kaliumtitanfluorid mit Natrium im Wasserstoffstrome reduziert und ein grau gefärbtes Pulver erhalten, während Kern[327]) durch Überleiten von Titanchloriddampf über Natrium in einer Wasserstoffatmosphäre eine pulverförmige Masse gewann, die Wasser erst bei 500° zersetzte.

Moissans erste Versuche zeigen, daß man beim Erhitzen von Titansäure im Kohlentiegel mit einem Strome von 100 Amp. und 50 Volt ein indigoblau gefärbtes Titanoxyd, mit einem Strome von 300 bis 350 Amp. und 70 Volt dagegen eine bronzegelb gefärbte Masse des von Friedel und Guerin beschriebenen[328]) Titannitrids erhält. Zur Gewinnung von Titan müssen daher höhere Temperaturen, bei denen das Nitrid nicht mehr beständig ist, erzeugt werden; gleichzeitig muß man aber auch das zu reduzierende Oxyd im Überschusse verwenden, um die Bildung eines wohldefinierten Carbids zu verhindern. Mit Strömen von 1000 Amp. und 60 Volt, bezw. mit solchen von 2200 Amp. und 60 Volt erhält Moissan aus einem Gemenge von sorgfältig bereiteter Titansäure und wenig Kohle ein Rohprodukt, dessen Kohlenstoffgehalt sich dadurch, daß man es noch einmal mit Titansäure gemischt im elektrischen Ofen mit gleich starken Strömen erhitzt, bis auf etwa 2% entfernen läßt. Vollständig frei von Kohlenstoff konnte kein Präparat erhalten werden.

Das so gewonnene Titan stellt eine geschmolzene Masse von glänzend weißem Bruche dar, die Bergkristall und Stahl leicht ritzt, selbst aber mühelos gepulvert werden kann. Das Produkt verbrennt im Sauerstoff-, Chlor- und Bromstrome, verbindet sich mit Stickstoff schon bei etwa 800° und im elektrischen Ofen mit Silicium und Bor zu kristallisierten Verbindungen von der Härte des Diamanten. Konzentrierte kochende Salzsäure entwickelt mit Titan langsam Wasserstoff, Salpetersäure bildet nach und nach Titansäure, verdünnte Schwefelsäure löst das Produkt beim Erwärmen leicht unter Bildung einer violett gefärbten Flüssigkeit, und Oxydationsmittel, wie geschmolzene Nitrate oder Chlorate, greifen Titan heftig an.

Im Anschlusse an später noch zu besprechende Untersuchungen über das Thoriumcarbid[329]) beschäftigen sich Moissan

und A. Étard[330]) mit der Darstellung von Thorium, das man rein bisher auch noch nicht erhalten hatte. Berzelius[331]), Chydenius[332]) und L. F. Nilson[333]) hatten durch Erhitzen von Thoriumchlorid, Kaliumthoriumchlorid oder -fluorid mit Natrium oder Kalium grau gefärbte, mehr oder weniger Oxyd enthaltende Pulver gewonnen, und L. Troost[334]) war bei der Reduktion von Thoriumoxyd mit Zuckerkohle durch Ströme von 30 bis 45 Amp. und 70 Volt zu einer kohlenstoffhaltigen Schmelze gelangt, die an der Luft wie gebrannter Kalk aufschwoll.

Moissan und Etard erhitzen im elektrischen Ofen ein Gemisch von Thoriumoxyd und Zuckerkohle im Verhältnisse $ThO_2 : 2\,C$ mit einem Strome von 900 Amp. und 50 Volt und erhalten eine Schmelze von metallisch glänzendem Bruche, die aber noch etwa 7 % Kohlenstoff enthält und infolge einer Beimengung von Thoriumnitrid etwas gelber gefärbt ist als Titan. Die Masse ist sehr hart, ritzt Glas, wirkt aber auf Quarz nicht ein; sie verbrennt beim Erhitzen in Sauerstoff, Chlor, Brom- und Joddampf und fängt Feuer, wenn man sie auf geschmolzenes Kaliumchlorat wirft. In Berührung mit kaltem Wasser entwickelt diese Thoriumschmelze langsam ein Gas, das viel Wasserstoff und daneben Acetylen, Aethylen und Homologe sowie Methan enthält.

Einige Jahre später hat sich Moissan nochmals bemüht, Thorium rein darzustellen und, da das Oxyd so wenig zufriedenstellende Ergebnisse geliefert hatte, die Versuche seiner Vorgänger wiederholt. In Gemeinschaft mit Martinsen[335]) beschäftigt er sich zunächst eingehend mit der Reindarstellung und den Eigenschaften von wasserfreiem Thoriumchlorid und -bromid, die durch Erhitzen von Thoriumcarbid oder besser der oben genannten metallreichen Thoriumschmelze im Chlorstrome, bezw. Bromdampfe und Sublimation der Reaktionsprodukte in Gestalt schwach radioaktiver, durchsichtiger Kristalle oder weißer Kristallmassen erhalten werden. Beide Halogenide haben die unangenehme Eigenschaft, im geschmolzenen oder dampfförmigen Zustande Glas und Porzellan anzugreifen, und lassen sich daher nur unter großen Schwierigkeiten rein darstellen. Die nun gemeinsam mit Hönigschmid[336]) angestellten, mit größter Sorgfalt ausgeführten Versuche zeigen, daß sich durch Reduktion von wasserfreiem Thoriumchlorid oder von Kalium-

thoriumchlorid niemals reines Metall erhalten läßt; das Thorium ist stets mit Oxyd verunreinigt, dessen Gehalt unter 3 % nicht zu bringen ist. Moissan und Hönigschmid unterwerfen dann ein Gemenge von Thorium- und Kaliumchlorid der Schmelzelektrolyse. Auch dies Verfahren führt nicht zum Ziele, denn das so gewonnene Metall ist infolge der unvermeidlichen Beschädigung der Glas- und Porzellangefäße sowie der Einwirkung der Luft mit Oxyd verunreinigt; das Aussehen des häufig in gut ausgebildeten Kristallen erhaltenen Materials läßt indessen darauf schließen, daß das in dem flüssigen Bade enthaltene Oxyd sich gleichsam mechanisch zwischen die Metallteilchen im Augenblicke ihrer Abscheidung eingeschoben hat. Wenn aber das oxydhaltige Metall im Kohlentiegel des elektrischen Ofens mit Oxyd und einem Kohlendeckel bedeckt vorsichtig zwei Minuten lang mit einem Strome von 400 Amp. und 110 Volt erhitzt wurde, dann konnten in einigen vorläufigen Versuchen einige Metallkügelchen von reinem Thorium isoliert werden.

Im Jahre 1901 hat sich Moissan[337]) mit der Darstellung von Niob beschäftigt, das nach den bisher bekannt gewordenen Verfahren von Marignac[338]), Blomstrand[339]) und Roscoe[340]) nur wasserstoffhaltig gewonnen werden konnte.

Moissan geht von einem amerikanischen Niobit aus, aus dem er nach einem neuen Verfahren Niobsäure gewinnt, indem er das fein gepulverte Material mit Zuckerkohle gemischt im elektrischen Ofen mit Strömen von 1000 Amp. und 50 Volt erhitzt und so vom Mangan und dem größten Teile des Eisens und Siliciums befreit; die Schmelze wird in Flußsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Kaliumfluorhydrat versetzt und das sich ausscheidende Gemenge von Kaliumfluortantalat und -fluoroxyniobat nach dem Verfahren von Marignac getrennt. Die aus dem reinem Kaliumfluoroxyniobat erhaltene Niobsäure wird nun mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen drei Minuten lang der Einwirkung eines Stromes von 600 Amp. und 50 Volt ausgesetzt. So entsteht eine homogene Schmelze, die nach dem Erkalten an den Bruchstellen Metallglanz zeigt und sowohl Glas als auch Quarz ritzt. Die Masse schmilzt bei über 1800° liegenden Temperaturen, besteht aber nicht aus vollkommen reinem Niob, sondern enthält 2,5 bis 3,4 % Kohlenstoff chemisch gebunden. Diese Niobschmelze wird durch Säuren kaum verändert und

durch Wasserdampf selbst bei Rotglut nicht angegriffen; sie besitzt bemerkenswerte reduzierende Eigenschaften und verbrennt im Sauerstoffstrome mit Leichtigkeit. Das Niob selbst scheint sich in der Gesamtheit seiner chemischen Eigenschaften mehr dem Bor und dem Silicium als den Metallen zu nähern.

Das bei der Aufarbeitung des Niobits als Nebenprodukt erhaltene Kaliumfluortantalat verwendet Moissan[343]) zur Darstellung von reiner Tantalsäure und von Tantal. Dieses Element war ebenfalls bisher trotz der Bemühungen von Berzelius[344]), H. Rose[345]) und Marignac[346]) noch niemals rein erhalten worden.

Moissan erhitzt ein Gemenge von Tantalsäure mit Zuckerkohle zehn Minuten lang im elektrischen Ofen mit Hilfe eines Stromes von 800 Amp. und 60 Volt und erhält so eine metallglänzende Schmelze von kristallinischem Bruche, die im günstigsten Falle noch 0,5 % Kohlenstoff enthält. Dieses somit ziemlich reine Tantal ritzt Glas und Bergkristall, verbrennt in Fluor schon bei gewöhnlicher Temperatur, in Chlor bei 250°, reagiert mit Brom erst bei dunkler Rotglut und wird von Jod bei 600° noch nicht angegriffen. Auch das Tantal besitzt bemerkenswerte reduzierende Eigenschaften und ähnelt in diesen dem Niob sehr; es scheint eher zu den Metalloïden als zu den Metallen zu rechnen sein.

Untersuchungen über Carbide, Silicide und Boride.

Als Moissan zum ersten Male einen blinden Versuch mit seinem elektrischen Ofen anstellte, beobachtete er eine merkwürdige Tatsache[345]).

„*Si la température atteint 3000°, la matière même du four, la chaux vive fond et coule comme de l'eau. A cette température le charbon réduit avec rapidité l'oxyde de calcium et le métal se dégage en abondance; il s'unit avec facilité aux charbons des électrodes pour former un carbure de calcium, liquide au rouge, qu'il est facile de recueillir.*“

Ein Carbid! Wohl wußte man seit vielen Jahren, daß gewisse Metalle im Schmelzflusse wechselnde Mengen von Kohlenstoff zu lösen vermögen, aber von wohldefinierten, kristalli-

sierten Metall-Kohlenstoff-Verbindungen hatte man nur sehr wenig Kenntnis; man betrachtete vielmehr, ausgehend vom Eisencarbid, alle diejenigen Produkte als Carbide, die sich durch Auflösen von Kohlenstoff in einem großen Überschusse irgend eines geschmolzenen Metalls bildeten. Mit den bis zum Jahre 1892 in wissenschaftlichen Laboratorien gebräuchlichen und für Zwecke der Forschung verwendeten Heizquellen war es unmöglich, kristallisierte chemische Verbindungen von Kohlenstoff mit Metallen darzustellen. Die mit allen diesen Öfen, selbst mit den besten, erreichbare Hitze war für solche Zwecke immer noch unzureichend. Moissan aber vermochte jetzt mit seinem elektrischen Ofen Temperaturen von 3000° und darüber mit Leichtigkeit zu erreichen. Er, der die Chemie der hohen Temperaturen geschaffen hatte, der Meister selbst bearbeitet auch dieses neue Gebiet der Metallcarbide und begründet die Industrie des Acetylens. Wohl ahnt er selbst, welch' große wirtschaftliche Erfolge diese seine Untersuchungen nach sich ziehen werden, — aber diese Erfolge locken ihn nicht. Er dient nur der Wissenschaft, er überläßt es gern anderen, seine Entdeckungen später industriell zu verwerten, und findet seine höchste Befriedigung darin, eine neue Klasse von Verbindungen entdeckt zu haben, mit denen die Chemiker fortan rechnen müssen!

„*Les résultats fournis par ces recherches sont aussi curieux par les applications que l'industrie pourra en tirer qu'au point de vue de la classification des différents corps simples. Les carbures en effet qui, autrefois, étaient regardés comme des composés mal définis, possèdent des propriétés nouvelles, si tranchées, qu'elles apporteront un puissant appui à la classification des éléments par groupes naturels et que, dès aujourd'hui, les chimistes se verront forcés d'en tenir compte*[346]).“

Im Jahre 1862 hatte Berthelot in seiner klassischen Arbeit „Recherches sur l'acétylène“ [347]) die Eigenschaften des Acetylens, das er aus Acetylenkupfer und Salzsäure gewann, beschrieben. Gegen Ende desselben Jahres zeigte Woehler[348]), daß man bei der Einwirkung von Kohlenstoff auf eine Aluminium-Zink-Legierung ein schwarzes, überschüssigen Kohlenstoff enthaltendes Pulver gewinnen kann, das mit kaltem Wasser ein Gemenge von Gasen, darunter auch Acetylen, entwickelt. Maquenne[349]) stellte im Jahre 1892 mit Hilfe von Magnesium aus Baryum-

karbonat pulverförmiges Baryumcarbid dar, das durch Wasser unter Bildung von Acetylen zersetzt wurde, vermochte aber eine dieselben Eigenschaften besitzende Calciumverbindung nicht zu erhalten, denn er sagt am Schlusse seiner Abhandlung: „*Je ferai remarquer, en terminant, que le carbonate de baryum est le seul des composés alcalino-terreux qui puisse se transformer en carbure sous l'action du magnésium; les autres, et surtout le carbonate de calcium, ne sont qu'incomplètement attaqués et donnent alors, quand on les traite par l'eau, un mélange d'hydrogène et d'acétylène peu riche*". Wenig später, im Jahre 1893, teilte Morris W. Travers[350]) mit, daß er aus einem Gemenge von trockenem Calciumchlorid, gepulverter Gaskohle und metallischem Natrium bei heller Rotglut eine graugefärbte Masse erhalten habe, die durch Wasser unter Entwicklung von Acetylen zersetzt werde. Im gleichen Jahre wurde auch noch ein Patent[351]) veröffentlicht, in dem Thomas Wilson kurze, wissenschaftlich aber wertlose Angaben über die Bereitung eines Calciumcarbids machte.

Da erscheinen Moissans erste Abhandlungen über die kristallisierten Carbide der Erdalkalimetalle. Welch' ungeheuren Fortschritt diese und weitere Arbeiten des genialen Forschers auf dem von ihm neu erschlossenen Gebiete für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie bedeuten, das zeigt die chemische Literatur bis auf unsere Tage!

Zur Darstellung von Calciumcarbid, CaC_2, erhitzt Moissan[352]) im Kohlentiegel ein möglichst inniges Gemisch von 12 Teilen Marmorkalk und 7 Teilen Zuckerkohle im elektrischen Ofen fünfzehn Minuten lang mit Strömen, deren Intensität je nach der Menge des zu reduzierenden Gemenges zwischen 350 Amp. und 70 Volt und 1000 Amp. und 60 Volt schwanken. Auch Calciumkarbonat kann verwendet werden. In beiden Fällen stellt das Reduktionsprodukt eine schwarze homogene Masse dar, die geschmolzen war und vollkommen die Gestalt des Tiegels angenommen hat. Eine eingehende, speziell für industrielle Zwecke angestellte Untersuchung lehrt, daß ein Überschuß von Kohlenpulver zu vermeiden ist, da der geschmolzene Kalk dann nicht in angemessener Weise auf den Kohlenstoff zu wirken vermag und nur wenig Carbid gebildet wird; außerdem beteiligt sich ja auch das Material des Tiegels mit an der Reaktion und liefert einen Teil der für

die Entstehung des Carbides notwendigen Kohlenmenge. Wenn man kein flüssiges Bad erhält, ist die Ausbeute an Carbid fast gleich Null. Wendet man andererseits Kalk im großen Überschusse an, so bildet sich an Stelle des erwarteten Carbids zum größten Teile metallisches Calcium. Besonders ist darauf zu achten, daß der Kalk von Sulfaten und Phosphaten möglichst frei sein muß, die durch Kohle leicht reduziert werden und dann bei der Verwertung des Carbids zu störenden Nebenreaktionen Veranlassung geben. Es gelingt zwar, die Sulfide und Phosphide entweder durch längere Zeit fortgesetztes Erhitzen oder durch Anwendung von stärkeren Strömen vollkommen zu verjagen, für technische Zwecke aber wird es vorteilhaft sein, direkt von reinem Kalk auszugehen. Magnesiumoxydhaltiger Kalk liefert nur schwer Calciumcarbid, da die Magnesia mit Kohlenstoff nicht zu reagieren vermag und die Masse im elektrischen Ofen nur am Schmelzen verhindert. Mit allzu starken Strömen darf man aber doch nicht operieren, da das Carbid, wie Moissan später, im Jahre 1897, findet[353]), bei sehr hohen Temperaturen sich dissoziiert. Wenn kleine Mengen von Calciumcarbid mit einem Strome von 1200 Amp. und 60 Volt dargestellt wurden, kam es, namentlich wenn der Versuch zu lange fortgesetzt wurde, vor, daß das Reaktionsprodukt fast vollständig aus Graphit bestand und nur noch Spuren von Calciumcarbid enthielt.

Es ist dies nicht das einzige Verfahren, nach dem Moissan Calciumcarbid hat darstellen können. Er[354]) zeigt im Jahre 1903, daß bei der Einwirkung von Acetylen auf Calciumhydrid[355]) eine Verbindung von der Zusammensetzung CaC_2, C_2H_2 entsteht, die beim Erhitzen im Vakuum Acetylen abgibt und Calciumcarbid liefert, und berichtet im Jahre 1904 noch über eine ganz besonders interessante Reaktion[356]). Während Calciumoxyd erst im geschmolzenen Zustande, also bei der Temperatur des elektrischen Ofens, durch Kohlenstoff reduziert wird, vermag sich metallisches Calcium bereits bei dunkler Rotglut mit Kohlenstoff unter Bildung von reinem Calciumcarbid zu verbinden. Hieraus läßt sich folgern, daß bei jeder Elektrolyse, bei der metallisches Calcium in Gegenwart von Kohlenstoff bei dunkler Rotglut entsteht, Calciumcarbid sich bilden muß. Moissans sogleich angestellte Versuche beweisen denn auch die Richtig-

keit dieser Voraussetzung. Bedient man sich eines Kohlentiegels als Anode und eines Kohlenstabes als Kathode, und elektrolysiert man in dem Tiegel Calciumchlorid oder besser ein aus 1 Teil Calciumfluorid und 4 Teilen Calciumchlorid bestehendes Gemenge mit Hilfe eines Stromes von 10 bis 15 Amp. und 120 Volt bei 650°, so erhält man neben metallischem Calcium stets Calciumcarbid. Die besten Ausbeuten an Carbid werden erhalten, wenn man dem Bade grobes Kohlenpulver zusetzt und den Strom in umgekehrter Richtung durch das Calciumfluorid-Chlorid-Gemisch sendet[357]). Theoretisch interessant ist auch die Beobachtung, daß die bei der Einwirkung von Acetylen auf Calciumammonium[358]) bei —60° entstehende Verbindung CaC_2, C_2H_2, 4 NH_3 beim Erhitzen Calciumcarbid zurückläßt; zur technischen Darstellung aber eignet sich nur das erste Verfahren.

Das nach dieser ersten Methode erhaltene Calciumcarbid läßt sich sehr leicht spalten und zeigt deutlich kristallinischen Bruch; die Kristalle, die man isolieren kann, glänzen wie Gold und sind undurchsichtig; die dünnen Blättchen sind durchsichtig und dunkelrot gefärbt. Diese Färbungen rühren allerdings nur von Verunreinigungen her. Reines Calciumcarbid ist, wie Moissan im Jahre 1898 nachweist[359]), durchsichtig wie Kochsalz. Erhitzt man nämlich metallisches Calcium oder Calciumhydrid oder Calciumnitrid mit reinem amorphen, durch plötzliche Zersetzung von Acetylen gewonnenen Kohlenstoff in einem Porzellantiegel auf dunkle Rotglut, so erhält man eine rein weiße Masse, die, aus kleinen durchsichtigen Kristallen bestehend, alle charakteristischen Eigenschaften des Calciumcarbids zeigt. Auch die Verbindung CaC_2, C_2H_2, 4 NH_3 hinterläßt beim Erhitzen ganz weißes durchsichtiges Calciumcarbid, und ebenso ist das aus CaC_2, C_2H_2 sowie das bei der Elektrolyse von Calciumchlorid in Gegenwart von Kohlenstoff erhaltene Carbid stets kristallinisch und durchsichtig; andererseits ruft die geringste Beimengung von Eisenoxyd, mit der man das weiße Produkt im elektrischen Ofen erhitzt, die Färbung und den charakteristischen Schimmer hervor, den Calciumcarbid gewöhnlich zeigt.

Mit Wasserstoff, Stickstoff, Silicium und Bor vermag Calciumcarbid auch bei den höchsten Temperaturen nicht zu reagieren; dagegen fängt es in Fluor schon in der Kälte Feuer unter Bildung von Calcium- und Kohlenstofffluorid und erglüht im Chlor-

dampfe bei 245°, wobei Calciumchlorid entsteht, während Kohle zurückbleibt. Brom wirkt bei 350°, Jod unter Feuererscheinung bei 305°. Das Carbid verbrennt an der Luft bei Rotglut unter Entwicklung von Kohlendioxyd, im Sauerstoffstrome bei dunkler Rotglut zu Calciumkarbonat und wird durch Phosphor bei Rotglut in Phosphid und durch Arsendampf unter heftiger Reaktion in Arsenid verwandelt. Im Schmelzflusse löst es Kohlenstoff, den es in Form von Graphit wieder abscheidet. Mit den meisten Metallen reagiert das Carbid nicht. Natrium und Magnesium sind bei der Temperatur, bei der Glas erweicht, ohne Wirkung; Eisen liefert erst bei sehr starkem Erhitzen eine kohlenstoffhaltige Legierung von Calcium und Eisen; Zinn scheint bei Rotglut nicht einwirken zu können, während Antimon bei der gleichen Temperatur eine kristallinische, Calcium enthaltende Legierung liefert. Säuren, besonders im verdünnten Zustande, und Oxydationsmittel verschiedener Art wirken auf das Carbid energisch ein, und auch zahlreiche organische Verbindungen vermögen es, wenn auch schwieriger, zu zersetzen.

Die bei weitem wichtigste und merkwürdigste Reaktion aber, die dem Calciumcarbid zu seinem Siegeszuge durch die ganze Welt verhalf, ist die mit Wasser. Ohne Feuererscheinung, nur unter geringer Wärmeentwicklung wird Calciumcarbid durch Wasser unter Entwicklung eines mit glänzender Flamme brennenden Gases zersetzt. Es entsteht Calciumhydroxyd, und es entweicht reines Acetylen!

Es kann nicht Wunder nehmen, daß sich die Industrie sofort Moissans phänomenale Entdeckung zu nutze machte; suchte man doch schon seit langer Zeit nach einem Verfahren, das kohlenstoffreiche Gas, von dem man sich als Beleuchtungsmaterial so viel versprach, auf billigem Wege im großen Maßstabe rein darzustellen. Schon im Jahre 1896 konnte der Entdecker des Calciumcarbids[360]) hocherfreut verkünden: „*Cette nouvelle méthode de préparation des carbures alcalino-terreux au four électrique est déjà entrée, depuis la publication de mes premières recherches, dans la pratique industrielle. Elle permet d'obtenir le gaz acétylène avec facilité, et la première application de ce carbure d'hydrogène à l'éclairage semble donner de bons résultats.*“

Die Freude über diesen großartigen, ungeahnten Erfolg sollte aber bald getrübt werden, als Moissan die ersten Proben von technischem Calciumcarbid zu Gesicht bekam und in den schmutzig grau gefärbten, amorphen und porösen Bruchstücken, die von Verunreinigungen geradezu strotzten, sein Calciumcarbid wiedererkennen sollte. Die Schwierigkeiten, die sich zunächst der Verwendung von Acetylen als Beleuchtungsmittel in den Weg stellten, brachte die Fabrikanten bald zu der Erkenntnis, daß sie mit reineren Ausgangsmaterialien arbeiten müßten. Im Jahre 1898 konnte Moissan[361]) bereits konstatieren, daß man im Handel gut geschmolzenes, homogenes Carbid beziehen könne, das einen schönen kristallinischen Bruch und den sehr charakteristischen, goldglänzenden Schimmer besitzt; in derselben Abhandlung teilt er die Analysenresultate einiger technischer Carbidproben mit und weist den Weg, auf dem man speziell die hauptsächlichsten Verunreinigungen der Handelsprodukte, Phosphor, Schwefel, Silicium, Eisen und Graphit, entdecken und bestimmen kann.

Noch eine wertvolle Eigenschaft des Calciumcarbids hat Moissan[362]) entdeckt. Im Jahre 1897 teilt er mit, daß das geschmolzene Carbid auf Oxyde energisch einwirkt. Die sich hierbei abspielende Reaktion kann in zweierlei Art und Weise erfolgen; in einzelnen wenigen Fällen, in denen das Metall, wie z. B. bei Blei-, Wismut- und Zinnoxyd, sich nicht mit Kohlenstoff zu verbinden vermag, tritt einfach Reduktion ein; meist wird aber infolge doppelter Umsetzung Calciumoxyd und das Carbid des betreffenden Elementes gebildet. Damit ist eine neue elegante Methode zur Darstellung von zahlreichen kristallisierten Carbiden geschaffen.

Natürlich untersucht Moissan die Eigenschaften des reinen Acetylens, das, aus kristallisiertem Calciumcarbid dargestellt und verflüssigt, einen angenehm ätherischen Geruch besitzt[363]) und in geringen Mengen ohne Gefahr eingeatmet werden kann; sehr schlecht dagegen, infolge der Beimengung von Phosphor- und Schwefelwasserstoff, riecht das Gas, wenn zur Bereitung des Carbids unreiner Kalk verwendet wurde[364]).

Die schon von Berthelot[365]) beobachtete heftige Einwirkung von Chlor auf Acetylen läßt sich, wie Moissan[366]) zeigt, zu einem glänzenden Vorlesungsversuch gestalten. Man wirft

in eine Flasche, die kaltes, mit Chlor gesättigtes Wasser enthält, einige Stückchen Calciumcarbid; sofort entwickeln sich Blasen von Acetylen, die in Berührung mit dem Chlor verbrennen, und zu gleicher Zeit nimmt man den Geruch nach Kohlenstofftetrachlorid deutlich wahr.

Gemeinschaftlich mit Ch. Moureu[367]) berichtet Moissan im Jahre 1896 über das Verhalten von Acetylen gegen einige fein verteilte, durch Reduktion ihrer Oxyde im Wasserstoffstrome bei möglichst niederen Temperaturen dargestellte Metalle.

Leitet man z. B. einen Strom von reinem und trockenem Acetylen über pyrophorisches Eisen, so erglüht letzteres lebhaft, und ein Teil des Acetylens verwandelt sich in Benzol und andere Kohlenwasserstoffe, die sich bei der Polymerisation des Acetylens bilden können, während der andere Teil in fein verteilte Kohle und Wasserstoff zerlegt wird. Ähnlich wie Eisen, jedoch etwas weniger lebhaft reagieren Nickel und Kobalt. Diese Reaktionen sind die Folgen eines physikalischen Phänomens und erklären sich so, daß die fein verteilten Metalle außerordentlich porös sind und Acetylen mit großer Begierde absorbieren; dabei wird Wärme frei, und durch diese wird die Polymerisation und die Zerlegung des Acetylens veranlaßt. Daß diese Erklärung richtig ist, ergibt sich aus der Tatsache, daß auch Platinschwarz und Platinschwamm sich wie pyrophorisches Eisen verhalten, und daß man durch Verdünnen des Acetylens mit Stickstoff wohl das Erglühen der Metalle, die Absorption des Gases aber und die Entwicklung von Wasserstoff nicht verhindern kann.

Auch später noch hat Moissan mit Hilfe des Acetylens neue gewichtige Entdeckungen, auf die wir bald zu sprechen kommen werden, gemacht.

In gleicher Weise wie die neue Calciumverbindung werden Baryum- und Strontiumcarbid, BaC_2 und SrC_2, gewonnen[368]), die ebenfalls, wenn sie nicht besonders gereinigt sind, schwarze, geschmolzene Massen darstellen, mit den Halogenen beim Erwärmen unter Feuererscheinung reagieren und durch kaltes Wasser unter Entwicklung von reinem Acetylen zersetzt werden.

Die drei Erdalkalimetalle vereinigen sich also bei der Temperatur des elektrischen Ofens leicht mit Kohlenstoff zu wohldefinierten Verbindungen. Nach solchen Resultaten, war es

selbstverständlich, daß Moissan weitere Untersuchungen anstellte, um zu prüfen, ob auch andere Elemente sich so verhalten würden.

Eine Verbindung von Kohlenstoff mit Aluminium war bisher noch nicht bekannt, man bezweifelte vielmehr die Möglichkeit, Kohlenstoff in dem Metall auflösen zu können. Da beschreibt Moissan[369]) im Jahre 1894 ein sehr gut kristallisierendes Aluminiumcarbid von der Zusammensetzung Al_4C_3. Zur Gewinnung der neuen Verbindung werden starke, mit Aluminium angefüllte Kohlenschiffchen im elektrischen Röhrenofen fünf bis sechs Minuten lang mit einem Strome von 300 Amp. und 65 Volt erhitzt; nach dem Erkalten im Wasserstoffstrome findet sich in den Schiffchen eine grau gefärbte Masse vor, die aus unangegriffenem, im Innern mit glänzenden, schön gelb gefärbten Kristallen des Carbids durchsetztem Aluminium besteht. Man trennt die Kristalle vom Aluminium dadurch, daß man letzteres möglichst schnell mit eiskalter konzentrierter Salzsäure weglöst.

Das reine Aluminiumcarbid, das übrigens später von Moissan[370]) noch auf einem bequemeren Wege, durch Zusammenschmelzen von Calciumcarbid und Tonerde, erhalten worden ist, bildet durchsichtige, schön gelb gefärbte Kristalle, die von Chlor und Brom bei Rotglut unter Feuererscheinung, von Sauerstoff bei gleicher Temperatur nur oberflächlich, von Schwefel aber energisch angegriffen werden. Oxydierende Mittel, geschmolzenes Kaliumhydroxyd und verdünnte Säuren wirken leicht zersetzend ein.

Moissan untersucht nun das Verhalten dieses Carbids gegen Wasser und findet eine neue interessante Tatsache: wohl entwickelt sich ein Gas, aber nicht Acetylen, sondern Methan! Das erste Beispiel einer solchen Zersetzung! Sollte diese Entdeckung nicht dazu berufen sein, manche Naturerscheinungen aufzuklären? Moissan hat diesen Gedanken sofort gefaßt und, wie wir später noch sehen werden, auch ausgebaut.

Gleichzeitig mit den Metallen Chrom, Titan und Uran[371]) isoliert Moissan auch deren Kohlenstoffverbindungen.

Erhitzt man im Kohlentiegel des elektrischen Ofens zehn bis fünfzehn Minuten lang metallisches Chrom[372]) mit einem großen Überschusse von Kohle durch einen Strom von 350 Amp.

und 70 Volt, so erhält man eine leicht zerbrechliche Schmelze, die mit den Kristallen des Chromcarbids Cr_3C_2 angefüllt ist. Dieses Carbid bildet stark glänzende Blättchen von fettigem Aussehen, wird weder von konzentrierter Salzsäure, noch von rauchender oder verdünnter Salpetersäure, noch von Königswasser angegriffen, wohl aber, wenn auch langsam, von verdünnter Salzsäure zersetzt; Wasser wirkt auf das Carbid weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100° ein.

Bei den zahlreichen Chromschmelzen hatte Moissan bemerkt, wie sich mitunter die Oberfläche des Gußes mit goldglänzenden Nadeln bedeckte, die man auch in den Hohlräumen des geschmolzenen Chroms antrifft. Diese Kristalle erweisen sich jetzt ebenfalls als ein Chromcarbid, das die Zusammensetzung Cr_4C besitzt.

Das Titancarbid TiC[373]) entsteht beim Erhitzen eines Gemenges von 160 Teilen Titansäure und 70 Teilen Kohlenstoff mit einem Strome von 1000 Amp. und 70 Volt oder beim Zusammenschmelzen von Titansäure mit Calciumcarbid[374]) in geschmolzenen Klumpen von kristallinischem Bruche oder in Form einer Kristallmasse; es enthält immer einen geringen Überschuß an Kohlenstoff, der als Graphit erscheint, wird wie die Chromcarbide von Wasser selbst bei 700° nicht zersetzt und ähnelt dem Titan in den meisten seiner Reaktionen; nur im Sauerstoffstrome verbrennt es leichter als jenes.

Aus einem Gemenge von Molybdändioxyd und überschüssiger Kohle unter dem Einflusse eines Stroms von 800 Amp. und 50 Volt[375]) oder beim Zusammenschmelzen des Oxyds mit Calciumcarbid[376]) bildet sich das Molybdäncarbid Mo_2C als geschmolzene, leicht spaltbare Masse von glänzend weißem, kristallinischem Bruche; man kann aus der Schmelze kleine, deutlich kristallisierte Prismen isolieren.

Ein zweites Molybdäncarbid von der Zusammensetzung MoC hat Moissan[377]) im Jahre 1904 mit M. K. Hoffmann beschrieben. Durch höchstens drei Minuten langes Erhitzen eines Gemisches von metallischem Molybdän, Aluminium und Petroleumkoks im elektrischen Ofen mit einem Strome von 500 Amp. und 100 Volt entsteht eine Masse, die nach der Entfernung des Aluminiumcarbids und Graphits auf chemischem und physikalischem Wege sich als ein grau gefärbtes, aus

mikroskopisch kleinen Prismen bestehendes Kristallpulver präsentiert, das Quarz wohl, aber Rubin nicht mehr ritzt. Das Carbid wird von den Halogenen leicht, von Säuren, mit Ausnahme von Salpetersäure, kaum angegriffen, beim Erhitzen an der Luft oder im Sauerstoffstrome schnell oxydiert, von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur oder von Wasserdampf bei 500° bis 600° dagegen nicht im geringsten verändert.

Im Jahre 1896 macht Moissan uns mit einer größeren Anzahl von neuen Carbiden bekannt; er beschreibt die Kohlenstoffverbindungen von Uran, Cer, Lithium, Mangan, Yttrium, Thorium, Zirkon, Vanadin, Wolfram und Lanthan.

Urancarbid[379]) Ur_2C_3 wird leicht durch Erhitzen von reinem grün gefärbten Uranoxyd und Zuckerkohle im elektrischen Ofen mit Strömen von 900 Amp. und 50 Volt erhalten; ungefähr fünf Minuten nach Einschaltung des Stromes beginnt die Reduktion unter glänzendem Funkensprühen und ist wenige Minuten später beendet.

Das Carbid besteht aus dichten, metallisch aussehenden Stücken von kristallinischem Bruche und ähnelt in seiner Farbe dem Wismut; es ist deutlich kristallisiert und nicht sehr hart, denn es ritzt wohl Glas und Bergkristall, nicht aber Korund. In chemischer Hinsicht ist es sehr reaktionsfähig; es fängt an der Luft schon Feuer, wenn man es ohne besondere Vorsicht im Mörser pulverisiert, verbrennt im Sauerstoff bei 370°, reagiert heftig und meist unter Feuererscheinung beim Erwärmen mit den Halogenen, mit Schwefel und mit Selen, verwandelt sich beim Erhitzen mit Stickstoff oder Ammoniak teilweise in ein Nitrid und wird von Säuren, namentlich in verdünntem Zustande, gelöst.

Sehr eigentümlich und interessant ist wieder die Einwirkung von kaltem Wasser auf dieses Carbid, denn die Zersetzung verläuft in einer sehr komplizierten Art und Weise. Es entweicht ein Gemenge von Acetylen, Aethylen, Methan und Wasserstoff, aber nur ungefähr der dritte Teil des zur Verfügung stehenden Kohlenstoffs findet sich in dem Gasgemische wieder; der Rest des Kohlenstoffs bildet ein Gemenge von flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen sowie von harzigen Substanzen, die in dem Wasser enthalten sind und durch Äther extrahiert werden können.

Durch Reduktion von Cerdioxyd[379]) mit Kohle im elektrischen Ofen erhält Moissan schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur das kristallisierte Cercarbid CeC_2, das an der Luft rasch zerfällt und sich mit einem gemsbraungefärbten Pulver bedeckt, während gleichzeitig ein lauchartiger, charakteristischer, an Allylen erinnernder Geruch entsteht. In seinem chemischen Verhalten gleicht das neue Produkt fast vollständig dem Urancarbid; es ist ebenso reaktionsfähig wie dieses. Nur die charakteristische Einwirkung von Wasser vollzieht sich in etwas anderer Weise; wohl entsteht auch hier ein Gemenge von Acetylen, Äthylen und Methan in wechselnden Verhältnissen, und wohl enthält das Wasser nach der Zersetzung wieder mehr oder weniger hochmolekulare flüssige Kohlenwasserstoffe, aber Wasserstoff findet sich unter den gasförmigen Zersetzungsprodukten nicht vor. Später hat Moissan[380]) im Anschluß an eine Mitteilung von Wyrouboff und A. Verneuil[381]) noch gezeigt, in wie einfacher und vorteilhafter Weise sich das Carbid durch Behandlung mit sehr verdünnter Salpetersäure in reines, absolut reines Oxyd verwandeln läßt.

Zur Darstellung von Lithiumcarbid, Li_2C_2, erhitzt Moissan[382]) in einer einseitig geschlossenen Kohlenröhre ein Gemenge von 1 Teil Lithiumkarbonat und 4 Teilen Kohlenstoff im elektrischen Ofen; anfangs entweichen nur wenig Metalldämpfe, aber dann wird die Reaktion stürmisch, und in diesem Augenblicke muß der Versuch beendigt werden, denn die Ausbeute an Carbid hängt, da das neue Produkt durch höhere Temperaturen in seine Bestandteile zerlegt wird[383]), von der Dauer des Erhitzens ab; ein Strom von 350 Amp. und 50 Volt darf zehn bis zwölf Minuten wirken, ein solcher von 950 Amp. und 50 Volt muß aber bereits nach vier Minuten abgestellt werden.

Lithiumcarbid bildet eine kristallinische, durchsichtige Masse, die aus glänzenden, an der Luft rasch veränderlichen Kristallen besteht und ziemlich leicht zerbricht. Es ist ein sehr energisches Reduktionsmittel und wird durch Wasser unter Entwicklung von reinem Acetylen zerlegt. Diese Zersetzung geht bei gewöhnlicher Temperatur rasch vor sich, erlangt bei 100° stürmische Heftigkeit und ist in jeder Beziehung mit der von den kristallisierten Erdalkalicarbiden gelieferten

zu vergleichen. Ein Kilogramm Lithiumcarbid liefert bei der Zersetzung mit Wasser 587 Liter Acetylen.

Troost und Hautefeuille[384]) hatten gelegentlich kalorimetrischer Untersuchungen von Eisen- und Mangan-Kohlenstoffverbindungen auch ein im Gebläseofen dargestelltes Mangancarbid Mn_3C erwähnt, das Moissan[385]) in sehr einfacher Weise kristallisiert erhält. Er erhitzt Manganomanganioxyd und Zuckerkohle im Verhältnis 200:50 in einem einseitig geschlossenen Kohlenofen fünf Minuten lang mit einem Strome von 300 Amp. und 50 Volt oder nur einen Augenblick mit Strömen von 900 Amp. und 50 Volt, oder er schmilzt Manganomanganioxyd mit Calciumcarbid zusammen[386]) und erhält eine kristallinische Masse, die bei mehrtägigem Aufbewahren an der Luft zerfällt und sich wie alle anderen Carbide in chemischer Beziehung als sehr reaktionsfähig erweist. Die Zersetzung, die Mangancarbid durch Wasser erleidet, ist wiederum besonders interessant, denn es entsteht weder Acetylen noch Aethylen, sondern ein Gemenge von Methan und Wasserstoff; flüssige oder feste Kohlenwasserstoffe finden sich nach der Zersetzung in dem Wasser nicht vor. Die Reaktion verläuft daher nach einer einfachen Gleichung:

$$Mn_3C + 6\,H_2O = 3\,Mn(OH)_2 + CH_4 + H_2.$$

Die Carbide von Yttrium und Thorium stellt Moissan gemeinschaftlich mit Étard dar[387]).

Auf bekannten, sehr mühsamen Wegen gewinnen die Forscher reine Yttererde, die sie mit Zuckerkohle unter Zugabe von wenig Terpentinöl mischen, stark pressen und im Perrotschen Ofen glühen; dann wird das Gemenge im elektrischen Ofen, und zwar in einer einseitig geschlossenen Kohlenröhre, fünf bis sechs Minuten lang der Einwirkung eines Stromes von 900 Amp. und 50 Volt ausgesetzt; während der Reaktion entweichen Metalldämpfe, die an der Mündung des Rohres mit purpurrot gesäumter Flamme verbrennen. So wird eine, aus deutlich gelb gefärbten, durchsichtigen, der Zusammensetzung YC_2 entsprechenden Kristallen bestehende Masse erhalten, die sowohl unter der Einwirkung der Halogene als auch in Sauerstoff, im Schwefel- und Selendampfe verbrennt. Wasser wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Yttriumcarbid ähnlich wie auf Cercarbid ein; das entstehende Gasgemisch setzt sich aus Acetylen, Methan, Aethylen und

Wasserstoff zusammen; in dem Gemenge überwiegt Acetylen, Wasserstoff findet sich nur in geringer Menge vor.

Auf analoge Weise wird mit Hilfe von sehr sorgfältig gereinigtem Thoriumoxyd das Thoriumcarbid ThC_2 gewonnen, das L. Troost[388]) schon im Jahre 1893 bei Versuchen, Thorium darzustellen, beobachtet hatte, als er ein Gemenge von Thoriumoxyd und Zuckerkohle mit einem Strome von 30 bis 35 Amp. und 70 Volt erhitzte. Troost hatte sich mit der Reindarstellung der Verbindung nicht weiter befaßt, sondern sie möglichst vom Kohlenstoff zu befreien gesucht. Moissan und Étard erhalten kleine, durchsichtige, gelb gefärbte Kristalle, deren chemische Eigenschaften[389]) vollständig denen des Yttriumcarbids entsprechen; auch die Zersetzung durch Wasser verläuft in ähnlicher Weise, nur wird neben der Entwicklung von Acetylen, Aethylen, Methan und Wasserstoff auch die Bildung einer kleinen Menge von festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen beobachtet.

Gleichzeitig mit dem soeben erwähnten Thoriumcarbid hatte L. Troost[390]) bereits kohlenstoffhaltiges Zirkon erhalten, dessen Zusammensetzung ungefähr der Formel ZrC_2 entsprach.

In Gemeinschaft mit Lengfeld stellt Moissan[391]) ein neues Zirkoncarbid ZrC im elektrischen Ofen dar, indem er mit großer Sorgfalt rein dargestellte Zirkonerde mit Zuckerkohle mengt und zehn Minuten lang mit einem Strome von 1000 Amp. und 50 Volt in einem einseitig geschlossenen Kohlenrohre erhitzt. Das neue Zirkoncarbid ist grau gefärbt, besitzt metallisches Aussehen und ist auch an feuchter Luft selbst bei 100° noch beständig, es ritzt Glas und Quarz und zeigt sich im allgemeinen chemisch sehr reaktionsfähig; von Wasser aber wird es zwischen 0° und 100° nicht verändert, eine Tatsache, die im Hinblick auf Thoriumcarbid sehr bemerkenswert erscheint.

Als Moissan bei seinen Versuchen, Vanadin[392]) darzustellen, ein Gemisch von Vanadinsäureanhydrid und Zuckerkohle neun bis zehn Minuten mit einem Strome von 900 Amp. und 50 Volt im elektrischen Ofen erhitzt, gewinnt er[393]) das Vanadincarbid VdC in Gestalt schöner Kristalle, die Quarz ritzen und bei stärkerem Erhitzen im elektrischen Ofen flüchtig sind. Dieses Carbid ist durch Wasser nicht zersetzbar, reagiert mit Chlor oberhalb 500° unter Feuererscheinung und Bildung eines leicht flüchtigen, flüssigen Chlorids, verbrennt unter glänzender Licht-

erscheinung im Sauerstoffstrome bei dunkler Rotglut und wird durch Stickstoff oder durch Ammoniak bei stärkerem Erhitzen in ein Nitrid übergeführt; mit Schwefel, Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Wasserdampf reagiert es auch bei hohen Temperaturen nicht.

Die Bildung von Wolframcarbid, W_2C, beobachtet Moissan[394]) bei der Darstellung von Wolfram[395]), als er einen Überschuß von Kohle bei der Reduktion von Wolframsäure anwendet. Er hat später dieses Carbid, wie so viele andere, auch bei der Einwirkung von Wolframsäure auf geschmolzenes Calciumcarbid erhalten[396]). Die Verbindung ist eisengrau gefärbt, sehr hart, zeigt ziemlich dieselben Eigenschaften wie das Metall, ist aber chemisch viel reaktionsfähiger; sie fängt in Fluor schon bei gewöhnlicher Temperatur Feuer, verbrennt in Sauerstoff und löst im Schmelzflusse große Mengen von Kohlenstoff auf, den es beim Erkalten als Graphit wieder ausscheidet.

Lanthanoxyd[397]) wird bei der Temperatur des elektrischen Ofens durch Kohle leicht reduziert. Wenn man ein Gemisch der beiden Substanzen in einem einseitig geschlossenen Kohlenrohre mittels eines Stromes von 350 Amp. und 50 Volt zwölf Minuten lang erhitzt, erhält man das Lanthancarbid, LaC_2, als gelbgefärbte, deutlich kristallinische Masse. Das Carbid wird von den Halogenen beim Erwärmen unter Feuererscheinung angegriffen, verbrennt im Sauerstoffstrome bei Rotglut fast vollständig und erweist sich auch sonst als sehr reaktionsfähig. Durch Wasser wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch und vollständig zersetzt, indem ein aus Acetylen, Aethylen und Methan bestehendes Gasgemisch entwickelt, aber auch eine sehr geringe Menge von festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen gebildet wird.

Die Kohlenstoffverbindungen des Eisens, auf deren Existenz ja die Umwandlung von Eisen in Stahl beruht, hatten frühzeitig schon das Interesse ausgezeichneter Chemiker, wie Berzelius, Faraday und Stodart, Proust, von Ittner und Anderer, in Anspruch genommen; der hervorragende Metallurg Karl Bernhard Karsten[398]) aber war wohl der erste, der 1833 darauf hinwies, daß geglühter Stahl ebensowenig homogen ist als Gußeisen, und der[399]) 1847 die Vermutung aussprach, daß im Stahl eine Eisen-Kohlenstoff-Verbindung von unveränderlicher chemischer Zusammensetzung enthalten sei. Diese Vermutung

Karstens wurde später durch wertvolle Untersuchungen, besonders von Abel, Müller, Howe, J. O. Arnold und A. A. Read, H. Behrens und A. R. van Linge, bestätigt, aber gleichzeitig erkannten Martens, Wedding, Sorby, Osmond und Andere auf Grund mikroskopischer Untersuchungen des Stahls, daß es nicht immer leicht ist, die augenscheinlich im Eisen enthaltenen mannigfaltigen Gebilde zu klassifizieren. Wohl schienen die Resultate der genannten Forscher darauf hinzuweisen, daß das Kohlenstoffeisen eine Verbindung sei und stets der Zusammensetzung Fe_3C entspräche, aber einwandsfrei war diese so überaus wichtige Frage noch keineswegs entschieden.

Da bewiesen im Jahre 1899 F. Mylius, F. Foerster und G. Schoene[400]) in einer klassischen Untersuchung — „ein Muster von eingehender Forschung und Experimentierkunst" nennt Moissan diese Arbeit! —, daß geglühter Stahl ein grobes Gemenge von kristallisiertem Eisen und von kristallisiertem Eisencarbid ist. Dieses Carbid erwies sich als ein chemisches Individuum von der Zusammensetzung Fe_3C. Es ist also Moissans Mangancarbid Mn_3C[401]) an die Seite zu stellen und unterscheidet sich von diesem nur durch eine größere Indifferenz gegen Lösungsmittel; es ist dissoziierbar, da es durch Wärme in Kohle und kohlenstoffarmes Eisen zerfällt, welch' letzteres bei langsamer Abkühlung wieder Carbid absondert, und es ist bei heller Rotglut befähigt, mit Eisen in chemische Reaktion zu treten. Zu gleichen Resultaten kam dann auch noch E. D. Campbell[402]), der besonders die Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf das Eisencarbid studierte und die hierbei entstehenden Kohlenwasserstoffe untersuchte und bestimmte.

Moissan hatte sich im Verlaufe anderer Untersuchungen eingehend mit der Löslichkeit von Kohlenstoff in Eisen befaßt und gelegentlich der Darstellung von künstlichen Diamanten[403]) beim raschen Abkühlen von geschmolzenem Gußeisen in Wasser öfters im Innern des Metalls strahlenförmige Teilchen beobachtet, die wie Eisenborid und -silicid aussahen, aber aus Kohlenstoff und Eisen bestanden. Eine Mitteilung von Rossel[404]), daß sich in einzelnen Eisensäuen durchsichtige Diamanten vorfänden, veranlaßt Moissan[405]), derartige Proben ebenfalls zu untersuchen. Er kann zwar keine Diamanten finden, beobachtet aber, daß die Hochofensäue, genau wie im elektrischen Ofen mit

Kohlenstoff gesättigtes reines Eisen, nach langsam erfolgendem Abkühlen nur wenig gebundenen Kohlenstoff, dagegen mehr oder weniger Graphit enthalten. Es besteht also ein großer Unterschied in der Zusammensetzung von rasch und von langsam abgekühltem mit Kohlenstoff gesättigten Eisen. Diese Beobachtungen und namentlich die vortreffliche Arbeit von F. Mylius, F. Foerster und G. Schoene führen Moissan zur Wiederaufnahme seiner älteren Versuche und somit zur Darstellung des Eisencarbids durch direkte Vereinigung von Metall und Kohlenstoff.

Um die gleichzeitige Bildung von Graphit zu verhüten, schmilzt Moissan reines Eisen ohne Zusatz von Kohlenstoff in einem Kohlentiegel mittels eines Stromes von 900 Amp. und 60 Volt zusammen, taucht hierauf den Tiegel in kaltes Wasser und befreit das gebildete Carbid vom überschüssigen Eisen mit Hilfe von Salpetersäure oder von Jodwasser, Chromsäurelösung und dergl. Die im reinen Zustande glänzend weiß erscheinenden Kristalle sind, wenn auch etwas größer, zweifellos mit den aus Stahl gewonnenen identisch und entsprechen ebenfalls der Formel Fe_3C; sie zerfallen an feuchter Luft ziemlich rasch, verbrennen in Sauerstoff je nach dem Grade ihrer Verteilung mehr oder wenig leicht, erglühen im Schwefeldampf bei 500° und werden von den Halogenen beim Erwärmen meist unter Feuererscheinung angegriffen. Reines Wasser wirkt auf Eisencarbid zwischen 0° und 150° nicht ein, aber Salzsäure zersetzt es beim Erhitzen im geschlossenen Rohre unter Entwicklung von Wasserstoff und von Methan.

Im Jahre 1866 hatte Berthelot[406]) beobachtet, daß metallisches Natrium bei gelindem Erwärmen in Acetylen schmilzt, sich dann aufbläht und die Verbindung C_2HNa bildet, während es bei dunkler Rotglut den Kohlenwasserstoff vollständig zerstört und in eine schwarze, kohlige Masse, das „Acetylennatrium" Na_2C_2, verwandelt wird. Schmelzendes Kalium reagiert lebhafter, es entflammt in Acetylen unter Explosion und Abscheidung von Kohle und liefert sofort „Acetylenkalium" K_2C_2. Die beiden Verbindungen werden durch Wasser unter Entwicklung von Acetylen zerlegt und sind in allen ihren Eigenschaften Analoga des kristallisierten Calciumcarbids, das Moissan 28 Jahre später entdeckte.

Es lag nahe, die Darstellung der Carbide des Kaliums und Natriums mit Hilfe des elektrischen Ofens zu versuchen, aber das Experiment gelingt Moissan[407]) nicht; die Temperatur ist zu hoch, und selbst mit Strömen von nur 350 Amp. und 40 Volt werden keine irgendwie befriedigenden Resultate erhalten. Um die Alkalimetallcarbide mit den übrigen Carbiden vergleichen zu können, wiederholt Moissan die Versuche Berthelots, läßt jedoch Acetylen bei gewöhnlicher Temperatur auf Kalium einwirken, wobei er die Verbindung C_2HK in Form eines weißen Pulvers erhält, das in Berührung mit Wasser sofort reines Acetylen liefert.

Acetylen wird von metallischem Natrium bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht absorbiert; die Bildung der Verbindung C_2HNa erfolgt aber, wenn Natrium mit flüssigem oder mit stark komprimiertem Acetylen im geschlossenen Rohre längere Zeit aufbewahrt oder einige Tage auf 70° erwärmt wird. Die weiße Verbindung C_2HNa färbt sich beim gelinden Erhitzen im Vakuum zunächst braun und entwickelt Acetylen; bei weiterem Erhitzen nimmt sie eine immer dunkler werdende Färbung an, und während die Acetylenentwicklung noch fortdauert, kondensiert sich in dem kalten Teile des Rohres eine kleine Menge von flüssigen Kohlenwasserstoffen. Unterbricht man jetzt den Versuch, so findet man Natriumcarbid, Na_2C_2, vor, denn das Reaktionsprodukt wird durch Wasser unter Entwicklung von reinem Acetylen zersetzt; steigert man dagegen, ohne den Versuch zu unterbrechen, die Hitze bis zur Rotglut, so hört die Gasentwicklung auf, am Boden der Röhre bleibt Kohle zurück, während Natrium sublimiert. Die Tatsache, daß Natriumcarbid schon bei einer Temperatur, bei der böhmisches Glas kaum erweicht, in seine Bestandteile zerlegt wird, erklärt die Unmöglichkeit, diese Verbindung im elektrischen Ofen darstellen zu können.

Auch Magnesiumcarbid, das in wenig reinem Zustande nach dem Verfahren von Berthelot durch vorsichtiges Erhitzen von Magnesiumpulver in Acetylengas zu erhalten ist, läßt sich im elektrischen Ofen nicht darstellen, da es schon durch einen Strom von 600 Amp. und 60 Volt in seine Bestandteile zerlegt wird. Diese Tatsache erklärt, warum Moissan[408]) früher Magnesiumoxyd in Kohlentiegeln schmelzen und unzersetzt verflüchtigen

konnte: Magnesiumcarbid kann bei dieser Schmelztemperatur nicht mehr bestehen.

Im Verlaufe einer anderen Untersuchung entdeckt Moissan[409]) einen neuen, außerordentlich interessanten Weg zur Reindarstellung der Alkalimetallcarbide. Die Metallammoniumverbindungen[410]) erleiden nämlich durch Acetylen eine merkwürdige Zersetzung, indem Aethylen und Ammoniak entweichen und Acetylenmetallcarbide entstehen, die in manchen Fällen noch Ammoniak unter Bildung von Metallcarbidammoniakacetylenverbindungen zu addieren vermögen. Sowohl die einfachen als auch die Ammoniak enthaltenden Verbindungen zerfallen beim Erhitzen im Vakuum in Acetylen und das entsprechende Metallcarbid. Auf diese Weise stellt Moissan Kalium-, Natrium-, Lithium-, Rubidium- und Caesiumcarbid und schließlich auch nochmals Calciumcarbid dar.

Reines Caesiumcarbid[411]), Cs_2C_2, bildet durchscheinende, schwach braunrotgefärbte Blättchen, die durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von Acetylen zersetzt werden und, wie alle anderen Alkalimetallcarbide, schon unterhalb der dunklen Rotglut in Metall und amorphe Kohle zerfallen. Das Carbid fängt in Fluor, Chlor, Brom- und Joddampf Feuer, reagiert mit Silicium und Bor, mit Eisenoxyd bei gelindem Erwärmen unter Feuererscheinung und entzündet sich, wenn es mit konzentrierter Salpetersäure in Berührung kommt.

Gleiche Eigenschaften zeigt Rubidiumcarbid, Rb_2C_2; interessant ist, daß, wenn dieses mit Kristallen von Calcium bedeckt im Vakuum erhitzt wird, das Rubidium ausgetrieben und Calciumcarbid gebildet wird.

Durch Erhitzen von Neodym- oder Praseodymoxyd und Zuckerkohle mit Strömen von 900 Amp. und 50 Volt werden die Carbide NeC_2 und PrC_2 erhalten[412]).

Beide sind gelb gefärbt und kristallinisch und weisen in ihrem chemischen Verhalten die größten Analogieen auf. Sie werden durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von grünlichweiß gefärbtem Neodymhydroxyd, bezw. von violett gefärbtem Praseodymhydroxyd und unter reichlicher Gasentwicklung zersetzt; das Gas besteht in der Hauptsache aus Acetylen, zum geringeren Teile aus Methan und zum kleinsten Teile aus Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe; nebenbei ent-

stehen bei der Einwirkung des Wassers auch flüssige und feste Kohlenwasserstoffe. Auch Ammoniak vermag bei 1200° mit beiden Carbiden zu reagieren, wobei sich Neodymcarbid schwarz, Praseodymcarbid lebhaft gelb färbt; die Reaktionsprodukte entwickeln mit Wasser Kohlenwasserstoffe und reichlich Ammoniak, scheinen also Nitride[413]) zu sein.

In gleicher Weise läßt sich aus Samariumoxyd und Zuckerkohle mit Strömen von 900 Amp. und 45 Volt das Samariumcarbid SaC_2[414]) bereiten. Die kleinen gelb gefärbten und durchsichtigen, hexagonalen Kristalle werden durch Wasser unter Entwicklung eines neben Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe bis zu 71 % Acetylen enthaltenden Gasgemisches zersetzt; hiernach wäre Samarium näher mit Yttrium als mit den Metallen der Cergruppe verwandt.

Das Jahr 1903 bringt noch eine interessante Synthese der Alkali- und Erdalkalimetallcarbide. Moissan[415]) zeigt, daß die Hydride[416]) dieser Metalle bei 100° mit Acetylen unter Entwicklung von Wasserstoff reagieren, und daß dabei die bereits erwähnten Acetylenmetallcarbide[417]) entstehen, die sich beim Erhitzen im Vakuum in Carbid und Acetylen spalten.

Seine letzte Untersuchung auf diesem Gebiete hat Moissan[418]) gemeinsam mit A. Kouznetzow ausgeführt. Durch Erhitzen eines Gemenges von Chromioxyd, Wolframsäure und Kohle mit Strömen von 400 Amp. und 75 Volt oder durch Zusammenschmelzen von Wolfram, Chrom, Kohle und Kupfer im elektrischen Ofen wird das Chromwolframcarbid, $Wo_2C, 3\,Cr_3C_2$, erhalten, das nach erfolgter Reinigung kristallinische, grau gefärbte Körner darstellt. Das Doppelcarbid ist sehr hart, ritzt Glas, Topas und Rubin, greift aber Diamant nicht an; es wird von Säuren, selbst von einem Gemenge von Flußsäure und Salpetersäure, nicht im geringsten verändert, und erst von schmelzenden Kaliumchlorat oder schmelzenden Gemischen von Alkalihydroxyden und Nitraten angegriffen. Wird es im Chlorwasserstoffstrome auf dunkle Rotglut erhitzt, so tritt z. T. Zersetzung ein; das Carbid bedeckt sich mit weißem Chromochlorid und mit braun gefärbtem Wolframchlorid, und das austretende Gas enthält neben Chlorwasserstoff auch Methan und Wasserstoff.

Auf Grund ihres Verhaltens gegen Wasser lassen sich die Carbide in zwei große Klassen einteilen[419]). Die einen reagieren mit Wasser überhaupt nicht; es sind dies die Carbide von Molybdän, Wolfram, Chrom, Titan, Zirkon und Vanadin. Die anderen werden durch Wasser zersetzt und liefern dabei Kohlenwasserstoffe, teils reines Acetylen, wie die Carbide der Alkali- und Erdalkalimetalle, teils reines Methan, wie das Aluminiumcarbid, teils Gemenge von gasförmigen, flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen, wie die Carbide des Urans und der seltenen Erdmetalle.

Wie diese Reaktionen mancherlei Naturerscheinungen zu erklären vermögen, schildert Moissan[420]) in geistreicher Weise:

„*Il nous a semblé que ces études pouvaient avoir quelque intérêt pour les géologues.*

„*Les dégagements de méthane, plus ou moins pur, qui se rencontrent dans certains terrains et qui durent depuis des siècles pourraient avoir pour origine l'action de l'eau sur le carbure d'aluminium.*

„*Une réaction du même ordre peut expliquer la formation des carbures liquides.*

„*On sait que les théories relatives à la formation des pétroles sont les suivantes: 1⁰ production par la décomposition des matières organiques animales ou végétales: 2⁰ formation des pétroles par réactions purement chimiques, théorie émise pour la première fois par M. Berthelot[421]) et qui a fait le sujet d'une importante publication de M. Mendeleef; 3⁰ production de pétroles par suite de phénomènes volcaniques, hypothèse indiquée par de Humboldt dès 1804.*

„*En partant de 4^{kg} de carbure d'uranium nous avons obtenus, dans une seule expérience, plus de 100^{gr} de carbures liquides.*

„*Le mélange ainsi obtenu est formé, en grande partie, de carbures éthyléniques et, en petite quantité, de carbures acéthyléniques et de carbures saturés. Ces carbures prennent naissance en présence d'une forte proportion de méthane et d'hydrogène à la pression et à la température ordinaire, ce qui nous amène à penser que, quand la décomposition se fera à température élevée, il se produira des carbures saturés analogues aux pétroles.*

„M. Berthelot a établi, en effet, que la fixation directe de l'hydrogène sur un carbure non saturé pouvait être produite par l'action seule de la chaleur.

L'existence de ces nouveaux carbures métalliques, destructibles par l'eau, peut donc modifier les idées théoriques qui ont été données jusqu'ici pour expliquer la formation des pétroles.

„Il est bien certain que nous devons nous mettre en garde contre des généralisations trop hâtives.

„Vraisemblablement, il existe des pétroles d'origines différentes: à Autun, par exemple, les schistes bitumineux paraissent bien avoir été produits par la décomposition de matières organiques.

„Au contraire, dans la Limagne, l'asphalte imprègne toutes les fissures du calcaire d'eau douce aquitanien qui est bien pauvre en fossiles. Cette asphalte est en relation directe avec les filons de pépérite (tufs basaltiques), par conséquent en relation évidente avec les éruptions volcaniques de la Limagne.

„Un sondage récent, fait à Riom à 1200^m de profondeur, a amené l'écoulement de quelques litres de pétrole. La formation de ce carbure liquide pourrait, dans ce terrain, être attribuée à l'action de l'eau sur les carbures métalliques.

„Nous avons démontré, à propos du carbure de calcium, dans quelles conditions ce composé peut brûler et donner de l'acide carbonique.

„Il est vraisemblable que, dans les premières périodes géologiques de la Terre, la presque totalité du carbone se trouvait sous forme de carbures métalliques. Lorsque l'eau est intervenue dans les réactions, les carbures métalliques ont donné des carbures d'hydrogène et ces derniers, par oxydation, de l'acide carbonique.

„On pourrait peut-être trouver un exemple de cette réaction dans les environs de Saint-Nectaire. Les granits qui forment, en cet endroit, la bordure du terrain tertiaire, laissent échapper d'une façon continue et en grande quantité du gaz acide carbonique.

„Nous estimons aussi que certains phénomènes volcaniques pourraient être attribués à l'action de l'eau sur des carbures métalliques facilement décomposables.

„Tous les géologues savent que la dernière manifestation d'un centre volcanique consiste dans les émanations carburées

très variées, allant de l'asphalte et du pétrole au terme ultime de toute oxydation à l'acide carbonique.

„*Un mouvement du sol, mettant en présence l'eau et les carbures métalliques, peut produire un dégagement violent de masses gazeuses. En même temps que la température s'élève, les phénomènes de polymérisation des carbures interviennent pour fournir toute une série de produits complexes.*

„*Les composés hydrogénés de carbone peuvent donc se produire tout d'abord. Les phénomènes d'oxydation apparaissent ensuite et viennent compliquer les réactions. En certains endroits, une fissure volcanique peut agir comme une puissante cheminée d'appel. On sait que la nature des gaz recueillis dans les fumerolles varie suivant que l'appareil volcanique est immergé dans l'océan ou baigné par l'aire atmosphérique. A Santorin, par exemple, M. Fouqué à recueilli de l'hydrogène libre dans les bouches volcaniques immergées, tandis qu'il n'a rencontré que la vapeur d'eau dans les fissures aériennes.*

„*L'existence de ces carbures métalliques, si faciles à préparer aux hautes températures et qui, vraisemblablement, doivent se rencontrer dans les masses profondes du globe — La différence entre la densité de la Terre et celle de la couche superficielle semble indiquer l'existence d'une masse centrale riche en métal —, permettrait donc l'expliquer, dans quelques cas, la formation des carbures d'hydrogène gazeux, liquides ou solides, et pourrait être la cause de certaines éruptions volcaniques.*"

Das neue Verfahren, das **Moissan** gestattete, mit so außerordentlich großem Erfolge wohldefinierte, kristallisierte Carbide zu gewinnen, hat er schon im Jahre 1893 zum ersten Male auch zur Darstellung einer anderen Klasse interessanter Verbindungen benützt, der Silicide, die bis zu jener Zeit nur in ungenügendem Maße untersucht und wenig bekannt waren. Auch diese meisterhaft ausgeführten Untersuchungen, die wir jetzt im Zusammenhange besprechen wollen, erstrecken sich über mehrere Jahre.

In der ersten hierher gehörigen Mitteilung berichtet Moissan[422]) über das kristallisierte Kohlenstoffsilicid, SiC.

Unabhängig von einander hatten 1892 der bekannte französische Chemiker P. Schützenberger[423]) und der rührige

amerikanische Elektrotechniker Edward G. Acheson[424]) Kohlenstoffsiliciumverbindungen von der gleichen Zusammensetzung, SiC, aber von ganz verschiedenen Eigenschaften erhalten. Schützenberger hatte durch Erhitzen von Silicium und Kieselsäure in Tiegeln aus Retortenkohle bei lebhafter Rotglut eine amorphe, grünlich gefärbte Masse, Acheson aber im elektrischen Ofen aus einem Gemenge von Koks mit Kieselsäure, Aluminium- oder Calciumsilikat bei Gegenwart eines Flußmittels Kristalle gewonnen, die sich durch außerordentlich große Härte auszeichneten, und die als Carborundum heute noch eine wichtige Rolle spielen.

Auch Moissan hatte, wie er später[425]) selbst erzählt, schon im Jahre 1891, als er behufs Darstellung von kristallisiertem Kohlenstoff[426]) Silicium im Windofen in einer Kohlenhülle schmolz, kleine Kristalle von Kohlenstoffsilicid entdeckt, aber damals, wo überall neue Probleme vor ihm auftauchten, nicht Zeit gefunden, sogleich eine nähere Untersuchung über diese neue Verbindung anzustellen; er selbst[427]) hat deshalb Acheson die Priorität der Entdeckung des kristallisierten Silicids zuerkannt. Er hat aber als erster reines Kohlenstoffsilicid dargestellt und fünf Methoden aufgefunden, nach denen diese wertvolle Verbindung in schönen Kristallen gewonnen werden kann.

Beim Auflösen von Kohlenstoff in geschmolzenem Silicium entstehen prächtige, mehrere Millimeter lange Kristalle, die sich durch Behandlung der Schmelze mit einem siedenden Gemenge von Flußsäure und konzentrierter Salpetersäure isolieren lassen. Viel bequemer bereitet man das Produkt dadurch, daß man im elektrischen Ofen Kohlenstoff und Silicium im Verhältnisse 12 : 28 mit einander erhitzt; unter diesen Bedingungen erhält man eine Kristallmasse, die leicht durch Auskochen mit den oben genannten Säuren und dann durch Entfernung des Graphits mit Kaliumchlorat und Salpetersäure gereinigt werden kann. Meist sind diese Kristalle gelb gefärbt; sie können aber auch ganz durchsichtig sein und manchmal die blaue Farbe des Saphirs besitzen. Die durchsichtigen Kristalle entstehen, wenn man die Schmelze möglichst schnell und in einem geschlossenen Tiegel ausführt und möglichst eisenfreies Silicium verwendet.

Das zweite Verfahren besteht darin, daß man die Kristallisation in geschmolzenem Eisen sich vollziehen läßt, indem man

im elektrischen Ofen Eisensilicid mit überschüssigem Kohlenstoff erhitzt und die vom Eisen durch Königswasser befreite Schmelze in der beschriebenen Weise reinigt.

Besonders leicht wird die Verbindung dadurch erhalten, daß man[428]) ein Gemisch von gepulvertem Bergkristall und Calciumcarbid im Verhältnis $SiO_2 : CaC_2$ im elektrischen Ofen erhitzt; dabei schmilzt das Calciumcarbid, und es bilden sich Calciumoxyd und Kohlenstoffsilicid. Diese Reaktion könnte besonders zur technischen Darstellung von Carborundum verwandt werden.

Man erhält die Kristalle ferner als Reduktionsprodukt beim Erhitzen von Kieselsäure mit Kohlenstoff im elektrischen Ofen und schließlich dadurch, daß man Kohlenstoff- und Siliciumdampf sich miteinander vereinigen läßt. Diese letzte, originelle Methode, die wir früher[429]) schon kurz erwähnen konnten, wird praktisch so ausgeführt, daß man in einem kleinen länglichen Kohlentiegel geschmolzenes Silicium auf die höchsten im elektrischen Ofen erreichbaren Temperaturen erhitzt; nach dem Erkalten findet man prismatische, sehr harte und spröde, nur wenig gefärbte Nadeln des Silicids vor.

Reines Kohlenstoffsilicid ist farblos und bildet häufig regelmäßige, sechseckige Kristalle, die auf polarisiertes Licht einwirken, eine ausnehmend große Härte besitzen und Chromstahl und Rubin mit Leichtigkeit ritzen; man braucht nur mit einer Holzspitze Spuren des kristallisierten Silicids auf einem glatten Rubin zu verreiben, um tiefe, sehr deutliche Risse zu erzeugen. Das Produkt ist außerordentlich beständig und widersteht selbst sehr energisch wirkenden Reagentien; das beweist schon die Tatsache, daß man es mit Salpetersäure und Kaliumchlorat vom Graphit zu befreien vermag, ohne es chemisch zu verändern. Auch Sauerstoff und Schwefel sind selbst bei 1000° ebensowenig imstande, auf die Kristalle einzuwirken, wie geschmolzenes Kaliumchlorat oder -nitrat oder irgendwelche Säuren. Nur Chlor bei 1200°, schmelzendes Kaliumhydroxyd und erhitztes Bleichromat vermögen das Silicid zu zerlegen.

Diese einzige Verbindung, zu der sich Kohlenstoff und Silicium bei der Temperatur des elektrischen Ofens vereinigen, kann mit ihrer großen Beständigkeit als Typus für alle anderen Silicide dienen.

Interessant erscheint die Tatsache, daß auch die Natur unter gewissen Bedingungen Caroborundum zu bilden vermag; beim Auflösen eines 53 kg schweren Blockes des Meteoriten von Cañon Diablo[430]) in Salzsäure erhielt Moissan[431]) einen Rückstand, in dem sich eine geringe von Kohlenstoffsilicid vorfand; das Naturprodukt stimmte in Form und Eigenschaften mit dem im elektrischen Ofen gewonnenen vollständig überein.

Über siliciumhaltiges Roheisen war bisher schon oft gearbeitet worden, Angaben über kristallisierte Silicium-Eisen-Verbindungen waren aber nur spärlich vorhanden. Fremy[432]) hatte ein Silicid FeSi in Form sehr harter, kleiner Oktaëder von graugelber Farbe durch andauerndes Behandeln von rotglühendem Eisen mit Siliciumtetrachlorid dargestellt, und Hahn[433]) hatte zwei amorphe Verbindungen Fe_2Si und $Fe_{10}Si_9$ beschrieben, die er durch Erhitzen von Ferrochlorid, Calciumfluorid, Natriumchlorid, Silicium und Natrium, bezw. von Ferrochlorid, Natriumsilicofluorid und Natrium erhalten hatte.

Im Jahre 1895 zeigt Moissan[434]), daß ein kristallisiertes Eisensilicid von der Zusammensetzung Fe_2Si durch direkte Vereinigung der beiden Elemente entsteht. Man erhitzt zur Darstellung der neuen Verbindung ein Gemenge von Silicium und weichem Eisen entweder unter Durchleiten von Wasserstoff in einer Porzellanröhre im Kohlenofen oder — bequemer — vier Minuten lang im elektrischen Ofen mit einem Strome von 900 Amp. und 50 Volt; auch durch Erhitzen von Eisenoxyd mit kristallisiertem Silicium im elektrischen Ofen läßt sich das Produkt gewinnen.

Wenn man die geschmolzenen Massen mit verdünnter Salpetersäure behandelt, so wird nach und nach das noch vorhandene überschüssige Eisen vollkommen entfernt, und schließlich hinterbleibt das Silicid in Form kleiner prismatischer und metallisch glänzender Kristalle zurück. Die Kristalle wirken auf die Magnetnadel nicht ein und schmelzen niedriger als reines Eisen, aber bei höherer Temperatur als kohlenstoffhaltiges Roheisen. Durch Flußsäure wird die Verbindung rasch und vollständig, durch Salzsäure langsam, durch Salpetersäure nicht, durch Königswasser aber unter Bildung von Siliciumdioxyd zerstört; schmelzendes Kaliumnitrat- oder -chlorat

sind ohne Wirkung, schmelzendes Alkalicarbonat dagegen und noch leichter Gemenge von diesem und Nitrat wirken zersetzend.

Auf den gleichen drei Wegen wie die Eisenverbindung gewinnt Moissan[435]) das kristallisierte Chromsilicid Cr_2Si, das nach Behandeln der Rohschmelze mit Flußsäure in kleinen einzelnen oder zusammenhängenden Prismen zurückbleibt. Die Kristalle sind außerordentlich hart, denn sie ritzen Quarz und Korund mit der größten Leichtigkeit, und ähneln in ihrem chemischen Verhalten sehr dem Eisensilicid; sie reagieren mit Chlor bei Rotglut unter Feuererscheinung, mit Chlorwasserstoff bei 700° unter Bildung von Siliciumchlorid und Chromchlorid und werden von geschmolzenem Kaliumnitrat schnell zu Chromat und Silicat oxydiert.

Erhitzt man im elektrischen Ofen kristallisiertes Silicium und reines Silber auf sehr hohe Temperaturen, so erhält man beim Abkühlen eine mit Kristallen bedeckte Metallkugel; die Kristalle bestehen aber nicht aus dem erwarteten Silbersilicid, sondern sind Kohlenstoffsilicid. Bei weniger hoher Temperatur wird das Silicium vom Silber gelöst, aber beim Erkalten wieder in kristallinischer Form ausgeschieden, ohne daß eine Verbindung zustande kommt.

Im allgemeinen also kann man bei der Einwirkung von Silicium auf Metalle drei verschiedene Resultate erhalten: Entweder verbindet sich festes Silicium mit dem festen Metall im Kohlenofen zu einem Silicid, oder flüssiges Silicium verbindet sich im elektrischen Ofen mit dem flüssigen Metall, oder schließlich löst sich Silicium in dem flüssigen Metalle auf und scheidet sich in dem Augenblicke, in dem das Metall erstarrt, kristallinisch wieder aus.

Durch Erhitzen von geschmolzenem Calciumchlorid und Silicium mit Natrium hatte Wöhler[436]) ein Calciumsilicid erhalten, dem er die Formel $CaSi_2$ zuschrieb; das Produkt enthielt wechselnde Mengen von Verunreinigungen und wurde von Wasser nur sehr langsam angegriffen. Viele Jahre später gewann G. de Chalmot[437]), als Moissans Ofen schon Gemeingut der Chemiker geworden war, durch Erhitzen einer Mischung von Kieselsäure, Kalk und Kohle ein Gemenge von Calciumcarbid, Calciumsilicid, Silicium und Eisensilicid, und gab an, daß Calciumsilicid auch beim Erhitzen von Calciumcarbid mit einem

Uberschusse von Sand im elektrischen Ofen entstehe. Endlich hatte Jacobs[438]) durch Erhitzen von Calciumoxyd oder Calciumkarbonat mit Kieselsäure und Kohle im elektrischen Ofen ein Calciumsilicid dargestellt, das wie das Carbid durch Wasser unter Bildung von Calciumoxydhydrat, Kieselsäure und Wasserstoff zersetzt wurde und mit allen verdünnten Säuren Silicoacetylen bildete.

In Gemeinschaft mit Walther Dilthey erhält Moissan[439]) reines Calciumsilicid, $CaSi_2$, nach mühsamen Vorversuchen dadurch rein, daß ein Gemisch von Kalk und überschüssigem Silicium im elektrischen Ofen mittels eines Stromes von 600 Amp. und 60 Volt erhitzt wird. Die Reaktion tritt in der Regel nach einer Minute ein, und dann muß die Graphitröhre sofort nach dem Zusammenschmelzen der Masse aus dem Ofen genomnommen werden, da sonst Carborundum entsteht.

Das reine Silicid ist kristallinisch; der Regulus zeigt manchmal blättrige, manchmal körnig-kristallinische Struktur, besitzt eine silbergraue Farbe und metallischen Glanz; die Kristalle sind härter als Silicium, ritzen Glas mit Leichtigkeit und haben ungefähr die Härte von Quarz. Das Silicid bleibt unverändert, wenn es im Wasserstoffstrome auf Rotglut erhitzt wird, verbrennt in kaltem Fluorgas unter Bildung von Silicium- und Calciumfluorid, reagiert in gleicher Weise, jedoch erst bei Rotglut, mit den anderen Halogenen und oxydiert sich beim Erhitzen an der Luft oder in Sauerstoff nur oberflächlich. Die Reaktion, die sich zwischen dem Silicid und Wasser abspielt, beansprucht im Hinblick auf das Calciumcarbid besonderes Interesse. Das Produkt wird an feuchter Luft sehr langsam trübe und erleidet, wenn es fein pulverisiert mit Wasser übergossen ist, nur sehr langsam Zersetzung unter Entwickelung von reinem Wasserstoff; die Zerlegung eines halben Gramms Calciumsilicid mit Wasser nimmt Monate in Anspruch. Verdünnte Salzsäure greift viel rascher an; es entweicht ebenfalls Wasserstoff, aber es bildet sich nie ein festes Siliciumhydrid. Das von Moissan und Dilthey erhaltene Calciumsilicid ist reiner, aber identisch mit der Verbindung, die Wöhler auf anderem Wege gewonnen hatte.

Während die Silicide von Kalium und Natrium nur mit Mühe und nur in geringer Menge rein erhalten werden können, läßt sich Lithiumsilicid, Li_6Si_2, leicht darstellen. Moissan[440])

erhitzt zerriebenes, nach dem Verfahren von E. Vigouroux[441]) bereitetes Silicium im Vakuum mit überschüssigem Lithium auf dunkle Rotglut und entfernt schließlich den Überschuß des Alkalimetalls im Vakuum bei 400° bis 500°. Sehr viel höher darf die Temperatur nicht gesteigert werden, da das Silicid sich bei wenig über 600° zersetzt. Die neue Verbindung, in kleinen, tief indigoblau gefärbten, hygroskopischen Kristallen erhalten, erweist sich als sehr reaktionsfähig; sie wird beim Erhitzen im Wasserstoffstrome in Siliciumhydrid verwandelt, von den Halogenen in der Wärme unter Feuererscheinung angegriffen, verbrennt beim Erhitzen an der Luft oder im Sauerstoffstrome, reagiert energisch mit Phosphor, Schwefel, Selen und Tellur, mit Säuren und Basen und besitzt stark reduzierende Eigenschaften. Wirft man das Silicid in wenig Wasser, so entwickelt sich unter Abscheidung von Kieselsäure ein selbstentzündliches Gemisch von Wasserstoff und Siliciumhydrid; mäßigt man aber die Reaktion dadurch, daß man das Silicid in einem Probierrohre erst mit Glycerin und dann mit Wasser überschichtet, so bildet sich, wenn das Glas in Wasser umgekehrt wird, reiner Wasserstoff.

Im Anschlusse an die Untersuchungen über das Vanadincarbid[442]) hat Moissan[443]) in Gemeinschaft mit Holt Verbindungen von Vanadin mit Silicium, von denen sich mehrere bilden, dargestellt.

Das Vanadinsilicid VSi_2 entsteht[444]), wenn ein Gemisch von Vanadintrioxyd und etwas mehr als der fünffachen Menge kristallisierten Siliciums vier bis fünf Minuten lang mit einem Strome von 600 Amp. und 50 Volt erhitzt wird, oder wenn man ein Gemenge von Vanadinpentoxyd, Silicium und Magnesium nach dem Goldschmidtschen Verfahren zusammenschmilzt. Nach mehrfacher Reinigung der Reaktionsprodukte wird das neue Silicid in Gestalt metallisch glänzender Prismen erhalten, die Glas ritzen und bei der Temperatur des elektrischen Ofens geschmolzen und auch verflüchtigt werden können. In chemischer Hinsicht erweist sich das Produkt als recht beständig; von Säuren, mit Ausnahme von Flußsäure, wird es nicht angegriffen, von Fluor, Chlor und Brom wird es erst bei Rotglut zersetzt und von gasförmigem Chlorwasserstoff beim Erhitzen in Siliciumchloroform und Vanadindi- und -trichlorid zerlegt.

Das zweite Vanadinsilicid, V_2Si[445]), ist, da Vanadinpentoxyd und -trioxyd bei sehr hohen Temperaturen leicht flüchtig sind, viel schwieriger zu gewinnen; die Darstellung gelingt Moissan und Holt nach vielen Vorversuchen schließlich auf den folgenden Wegen. Entweder wird ein Gemisch von Vanadintrioxyd und Silicium mit Strömen von 1000 Amp. und 50 Volt oder ein Gemenge von Trioxyd, Silicium und Kohle mit einem Strome von 500 Amp. und 50 Volt oder schließlich eine Mischung von Trioxyd, Silicium und Kupfer mit Strömen von 700 Amp. und 50 Volt im elektrischen Ofen erhitzt und das entstehende Reaktionsprodukt mit Laugen oder Säuren gereinigt.

V_2Si bildet in reinem Zustande silberweiße, schön metallglänzende, spröde Prismen, die Glas leicht ritzen und im elektrischen Ofen bei einer höheren Temperatur als VSi_2 schmelzen. Dieses zweite Silicid unterscheidet sich von dem ersteren durch seine geringere chemische Widerstandsfähigkeit; es wird von Fluor, Chlor und Brom bedeutend leichter angegriffen, durch gasförmigen Chlorwasserstoff in ein rotbraun gefärbtes kristallinisches Siliciumvanadinchlorid verwandelt und beim Schmelzen mit Silicium in $VdSi_2$ übergeführt. Auch die Existenz eines dritten Silicides, VdSi,[446]) ist wahrscheinlich, doch konnte diese Verbindung nicht isoliert werden.

Moissan und Wilhelm Manchot[447]) haben schließlich auch noch Ruthenium und Silicium zu einer Verbindung vereinigt, die leicht entsteht, wenn ein Gemenge von Ruthenium und Silicium oder besser ein solches unter Zusatz von Kupfer im elektrischen Ofen mit Strömen von 600 Amp. und 120 Volt zusammengeschmolzen und das Reaktionsprodukt mit Natronlauge und dann mit Salpeterflußsäure gereinigt wird.

Die Forscher gewinnen weiße, sehr stark glänzende Prismen, die sehr hart sind, nur Diamant nicht ritzen und sich im elektrischen Ofen verflüchtigen lassen. Das Silicid ist sehr beständig; es wird weder von Säuren, noch von Kaliumhypochloritlösung verändert, von geschmolzenem Ätzkali und Pottasche und Kaliumbisulfat nur langsam angegriffen, verbrennt im Sauerstoffstrome mit hellem Glanze und reagiert mit Fluor schon bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhafter Feuererscheinung.

Die Carbide und Silicide sind jedoch nicht die einzigen Verbindungen, die bei so hohen Temperaturen, wie sie der elektrische Ofen liefert, beständig sind. Schon bei seinen ersten Versuchen über die Einwirkung des Lichtbogens auf Bor hatte Moissan[448]) gefunden, daß ein kristallisiertes Produkt entstand, das chemischen Reagentien gegenüber eine sehr große Widerstandsfähigkeit besaß und außerordentlich hart war. Während er die ersten Carbide und Silicide darstellt, verfolgt er zu gleicher Zeit diese interessante Beobachtung weiter und entdeckt so eine neue Klasse von Verbindungen, die Boride, die den Kohlenstoff- und Siliciumverbindungen ebenbürtig an die Seite zu stellen sind und leicht rein und im kristallisierten Zustande erhalten werden.

Die ersten, bereits 1894 veröffentlichten Untersuchungen[449]) beziehen sich auf das Kohlenstoffborid CB_6, das Joly[450]) im Jahre 1883 bei seinen Versuchen, kristallisiertes Bor darzustellen, auf anderem Wege zufällig gewonnen hatte. Moissan findet, daß bei der Einwirkung von Bor auf Kohlenstoff im elektrischen Ofen zwei Verbindungen entstehen, von denen die eine labil ist und durch ein Gemisch von Kaliumchlorat und Salpetersäure direkt zerstört wird. Das andere Produkt dagegen, das Borid CB_6, ist durch außerordentlich große Widerstandsfähigkeit ausgezeichnet; mit ihm hat sich Moissan näher beschäftigt.

Dieses Borid bildet sich immer, wenn Kohlenstoff und Bor bei der Temperatur des Lichtbogens zusammentreffen. Man erhitzt daher zweckmäßig amorphes Bor mit Kohle im Kohlentiegel des elektrischen Ofens, behandelt das Reaktionsprodukt mit rauchender Salpetersäure, bis es zu einem Pulver zerfällt, das man mit einem Gemisch von Kaliumchlorat und Salpetersäure reinigt. Ein anderes sehr zweckmäßiges Verfahren zur Darstellung der Verbindung besteht darin, daß man ein Gemenge von Bor und Zuckerkohle bei der Temperatur des elektrischen Ofens in Metallen, wie Eisen, Gold oder am besten Kupfer, auflöst und nach beendeter Reaktion das Metall und die geringe aus der Kohle entstandene Menge von Graphit entfernt.

Das reine Borid bildet schwarze, glänzende Kristalle, die nur von Chlor und von Sauerstoff bei etwa 1000° verändert werden; Brom, Jod, Schwefel, Phosphor, Stickstoff und Säuren sind ohne die geringste Wirkung. Die bemerkenswerteste und wertvollste Eigenschaft des Kohlenstoffborids ist seine ausnehmend

große Härte, die diejenige des Siliciumcarbids weit übertrifft. Während man mit letzterem Diamant kaum zu polieren vermag, kann man mit dem Pulver des Borids Facetten auf dem Edelstein schleifen.

Zu Beginn des Jahres 1895 berichtet Moissan[451]) über das Eisenborid FeB, eine Verbindung, die er sowohl durch Erhitzen von reduziertem Eisen im Dampfe von Borchlorid als auch durch direkte Vereinigung der Komponenten dargestellt hat.

Wenn Bor mit Eisen in einer Atmosphäre von Wasserstoff auf 1100° bis 1200° erhitzt wird, entsteht eine Schmelze, die bei einem Borgehalt von etwa 9% kristallinisch erstarrt und dann beim Zerschlagen leicht nach ganz bestimmten Richtungen gespalten wird; lange Nadeln durchsetzen die Masse und zeigen oft glänzende Farben. Erhitzt man unter gleichen Umständen einen Zylinder von weichem Eisen auf amorphem Bor, so wirkt letzteres zementierend, und weit vor dem Schmelzpunkte des Eisens, schon bei 1050°, wird das Reaktionsprodukt flüssig. Mit steigendem Borgehalte wird der Schmelzpunkt der Legierungen erhöht, und wenn das Eisen 20% Bor enthält, muß man zum elektrischen Ofen greifen, um überhaupt eine Schmelze erzielen zu können. Dann setzt man Eisen in einem mit amorphem Bor ausgekleidetem Kohlentiegel der Einwirkung eines Stromes von 300 Amp. und 50 Volt aus; stärkere Ströme sind nicht von Vorteil, sonst beteiligt sich, wenn die Temperatur zu hoch steigt, wieder das Material des Tiegels mit an der Reaktion, und das Reaktionsprodukt wird durch wechselnde Mengen von Kohlenstoffborid verunreinigt.

Aus dem Bor-Eisen gewinnt Moissan das Eisenborid FeB dadurch, daß er das Material mit verdünnter Salzsäure behandelt, in Gestalt glänzender graugeblich gefärbter Kristalle, die mit Chlor und Brom bei Rotglut heftig, mit Jod dagegen noch nicht bei 1100° reagieren, im Sauerstoffstrome erhitzt mit lebhaftem Glanze verbrennen und von Schwefel, Phosphor, Oxydationsmitteln und Säuren leicht angegriffen werden.

Durch Erhöhung der Temperatur im elektrischen Ofen im Momente der Bildung der Borschmelze kann niemals eine andere Verbindung von Eisen und Bor als dieses einfache Borid dargestellt werden: „*A ces hautes températures la Chimie semble*

se simplifier et l'on n'obtient plus qu'une seule combinaison, toujours de formule tres simple".

Die interessanten bei der Untersuchung des Eisenborids erhaltenen Resultate veranlaßten Moissan[452]), mit G. Charpy sofort Versuche mit Borstahl anzustellen. Er fügt zu besonders weichem Stahl 10% Bor enthaltendes Eisen und stellt verschiedene technische Proben an, die zeigen, daß Borstahl durch Abschrecken wohl größere Zugfestigkeit, aber keine merklich größere Härte erhält. Bor übt also nicht den gleichen Einfluß auf die Eigenschaften des Eisens aus wie Kohlenstoff.

Die Boride von Nickel und Kobalt, NiB und CoB, lassen sich nach denselben Methoden wie die entsprechende Eisenverbindung von 1200° an kristallisiert erhalten und bestehen aus glänzenden, mehrere Millimeter langen Prismen, die Quarz nur schwierig ritzen und magnetisch sind[453]). Sie werden von Chlor und Brom erst bei Rotglut verändert, verbrennen im Sauerstoffstrome unterhalb der dunklen Rotglut, verändern sich aber an feuchter Luft ziemlich schnell; sie werden von Kaliumchlorat und -nitrat erst bei Temperaturen, die über dem Schmelzpunkte dieser Salze liegen, oxydiert, von verdünnter Salzsäure und ebenso von verdünnter Schwefelsäure kaum angegriffen, durch Salpetersäure und namentlich durch Königswasser dagegen ziemlich lebhaft zersetzt. Wasserdampf wirkt bei dunkler Rotglut unter Bildung von Oxyd und Borsäure, die mit dem überschüssigen Wasserdampf entweicht, ein.

Es lag nahe, im Anschlusse an die Untersuchungen über Calcium-, Baryum- und Strontiumcarbid[454]) zu ermitteln, ob die Erdalkalimetalle auch Boride zu bilden imstande sind, und ob dann deren Eigenschaften denjenigen der Carbide nahestehen.

Moissan[455]) hat diese Versuche gemeinschaftlich mit P. Williams durchgeführt und im Jahre 1897 veröffentlicht. Die Darstellung von Calciumborid, CaB_6, gelingt nach manchen resultatlos verlaufenen Vorversuchen auf folgende Weise: Ein inniges Gemenge von 1000 g trockenem Calciumborat, 630 g reinem Aluminium und 200 g fein gepulverter Zuckerkohle wird sorgfältig getrocknet und im Kohlentiegel des elektrischen Ofens sieben Minuten lang mit einem Strome von 900 Amp. und 45 Volt erhitzt. Der erhaltene homogene Klumpen, der einen kristallinischen, metallglänzenden Bruch zeigt, wird zerschlagen und

mit verdünnter Salzsäure erschöpfend behandelt. Dabei entwickelt sich ein übelriechendes, aus Wasserstoff, Acetylen, Methan und Borwasserstoff bestehendes Gasgemenge. Der Rückstand besteht, nachdem er mit konzentrierter Salzsäure ausgekocht und mit Wasser gewaschen worden ist, zum größten Teile aus Calciumborid, das mit einer geringen Menge von organischer Substanz verunreinigt ist; letztere kann infolge ihrer geringeren Dichte teils abgeschlämmt werden, teils wird sie durch Äther und Toluol entfernt. Das schließlich verbleibende Produkt wird noch mit warmer Flußsäure behandelt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Trotz dieser umständlichen Reinigungsmethode enthält das Borid immer noch eine geringe Menge von Kohlenstoffborid und von Graphit.

Calciumborid stellt ein glänzendes, schwarzes Pulver dar, das aus kleinen kubischen und, wenn sie sehr dünn sind, durchsichtigen, hellgelb erscheinenden Kristallen besteht; es ritzt Bergkristall und Rubin und schmilzt im elektrischen Ofen zu einer homogenen Masse mit kristallinischem Bruche. Es kann im Wasserstoffstrome bis zur Rotglut erhitzt werden, ohne Veränderung zu erleiden, wird von Fluor schon in der Kälte unter Feuererscheinung, von den übrigen Halogenen bei Rotglut angegriffen, entzündet sich an der Luft erst bei heller Rotglut und wird von Oxydationsmittel zersetzt. Auf Wasser wirkt Calciumborid bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein; es ist also von Calciumcarbid ganz verschieden. Man kann das Borid mit Wasser unter Druck bis auf 250° erhitzen, ohne daß eine Reaktion eintritt, und auch oberhalb dieser Temperatur findet in einem Strome von Wasserdampf nur sehr langsam Einwirkung statt; erst bei der Temperatur des weichwerdenden Glases wird langsam Wasserstoff entwickelt. Das im elektrischen Bogen geschmolzene Borid wird jedoch von Wasser unter Entwicklung von Wasserstoff und Acetylen angegriffen; es scheint also bei der hohen Temperatur ein an Bor weniger reiches Produkt entstanden zu sein.

In analoger Weise wie die Calciumverbindung gewinnen Moissan und Williams Baryum- und Strontiumborid, die, dank ihrer größeren Dichte, sehr rein erhalten werden können.

Baryumborid, BaB_6, bildet kleine schwarze, regelmäßige und sehr harte Kristalle, die Rubin und Quarz ritzen, auf Diamant

aber nicht einwirken. Strontiumborid, SrB_6, besteht aus einem schwarzen Pulver von ganz kleinen, rötlichbraun gefärbten Kristallen, die Bergkristall ebenfalls mit größter Leichtigkeit ritzen und sich in Fluor erst bei gelindem Erwärmen entzünden.

In ihren chemischen Eigenschaften, besonders in ihrem Verhalten gegen Wasser, stimmen diese drei Boride vollkommen miteinander überein; sie lassen sich also mit den entsprechenden Carbiden nicht vergleichen.

Nachdem das Kohlenstoffborid dargestellt worden war, ließ sich auch die Existenz von Silicium-Bor-Verbindungen voraussehen, von denen Moissan[456]) in Gemeinschaft mit Alfred Stock denn auch bald zwei, die Siliciumboride SiB_3 und SiB_6, gewann.

Die Herstellung dieser neuen Verbindungen war mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft. Da Bor mit Kohlenoxyd und -dioxyd schon bei niedriger Temperatur unter Abscheidung von Kohle reagiert, konnte der gewöhnliche elektrische Ofen nicht benutzt werden. Moissan und Stock führen infolgedessen die Kohlenelektroden, die, um bei Beginn des Versuchs die Stromleitung zu sichern, durch ein Bündel dünner Kupferdrähte miteinander verbunden sind, in ein Tonrohr ein und beschicken den Hohlraum mit einem aus fünf Teilen kristallisierten Siliciums und einem Teil reinen, amorphen Bors bestehenden Gemische, das nun fünfzig bis sechzig Sekunden lang mit einem Strome von 600 Amp. und 45 Volt erhitzt wird. Der entstehende Regulus wird zerschlagen und mit einem kalten Gemenge von Flußsäure und Salpetersäure vom überschüssigen Silicium befreit; der kristallinische Rückstand ist mit amorphen Massen verunreinigt, die, nachdem die gröbsten Teile abgesiebt sind, leicht durch etwa halbstündiges Schmelzen mit nicht entwässertem Ätzkali entfernt werden können.

Die schließlich hinterbleibenden Kristalle sind schwärzlichgrau gefärbt und von außerordentlich lebhaftem Glanze; sie erscheinen, selbst unter dem Mikroskope, völlig homogen, bestehen aber aus zwei wohldefinierten Verbindungen, SiB_3 und SiB_6, deren Isolierung nur dadurch gelingt, daß man das eine oder das andere Borid vollständig zerstört. Durch Schmelzen mit entwässertem Ätzkali wird unter Wasserstoffentwicklung SiB_3 zersetzt und SiB_6 rein erhalten; andererseits wird durch

längeres Kochen mit konzentrierter Salpetersäure SiB_6 zerstört und SiB_3 rein gewonnen.

Die beiden neuen Verbindungen gehören derselben Körperklasse an wie das Carborundum und das Kohlenstoffborid. Ebenso wie diese sind sie außerordentlich hart und ritzen Rubin; dabei sind aber die Kristalle in so hohem Grade spröde, daß man sie im Achatmörser zu feinem Pulver verreiben kann.

Die Kristalle von SiB_3 bestehen zur Mehrzahl aus rhombischen Täfelchen, die manchmal sehr dünn sind und dann mit gelber bis brauner Farbe durchscheinen. SiB_6 dagegen bildet mehr rundliche, immer undurchsichtige Kristalle mit sehr unregelmäßigen spiegelglänzenden Flächen. In ihrem chemischen Verhalten stimmen beide Boride vollständig überein; sie werden von Fluor bei geringem Erwärmen unter starker Licht- und Wärmeentwicklung, von Chlor bei Rotglut unter Erglühen, von Brom bei sehr hohen Temperaturen nur langsam und unvollständig, von Jod gar nicht angegriffen; beim Erhitzen an der Luft laufen sie, ohne ihren Glanz zu verlieren, blauschwarz an, und werden auch beim Erhitzen im Sauerstoffstrome nur oberflächlich oxydiert; Halogenwasserstoffsäuren und verdünnte Schwefelsäure sind ohne Wirkung und auch konzentrierte Schwefelsäure reagiert erst nahe bei ihrem Siedepunkte und langsam unter Entwicklung von Schwefeldioxyd.

Untersuchungen über die verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffs.

Auf seinem Wege von Entdeckung zu Entdeckung sind wir dem Forscher bereits zu weit gefolgt, wir müssen noch einmal umkehren. Wir wollen uns des kühnen Gedankens erinnern, von dem Moissan ausging, als er die Chemie der hohen Temperaturen schuf und mit ihr ungeahnte neue Gebiete der Mineralchemie erschloß; der Arbeiten über die verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffs wollen wir uns erinnern, denn diese Untersuchungen waren es ja, die den ersten Anlaß zur Konstruktion des elektrischen Ofens gaben.

Es war im Jahre 1896. Wohl wußte jeder, der die chemische Literatur jener Tage zu verfolgen in der glücklichen Lage war,

daß Moissan seit der denkwürdigen Sitzung, in der er der Académie des sciences das erste Modell seines elektrischen Ofens vorführte, sich unablässig bemüht hatte, den kostbarsten aller Edelsteine, den Diamant, auf künstlichem Wege zu erzeugen; wohl wußte man, daß dem Meister die Lösung dieses schwierigsten aller Probleme geglückt war; aber auf wie dornenvollen Wegen Moissan der Natur endlich auch dies Geheimnis abgelauscht hatte, das vermochte selbst nach den zahlreichen aus den Jahren 1893 bis 1896 stammenden Veröffentlichungen über den Kohlenstoff[457]) niemand zu überblicken. War es doch nicht ausschließlich der Kohlenstoff, dem Moissan sein Interesse zuwandte; zahlreiche andere Untersuchungen, deren wir schon gedacht haben, wurden zu gleicher Zeit ausgeführt und beschrieben. Fast ein Jahrhundert war vergangen, seit ein Anorganiker so aus dem Vollen schöpfen konnte wie Henri Moissan!

Da erscheinen endlich im Juli 1896 die „Recherches sur les différentes variétés de carbone“ in drei umfangreichen Abhandlungen[458]). Jetzt können wir dem Meister folgen!

„Le carbone est, de tous les corps simples, celui qui nous fournit les variétés allotropiques les plus curieuses. Ses propriétés contradictoires, les différences que nous présentent les chaleurs spécifiques du diamant, du graphite et du noir de fumée ont retenu depuis longtemps l'attention des savants.

„Après avoir séparé et reconnu la plupart des principes du monde végétal et animal, la chimie du carbone a produit un nombre immense de nouveaux composés. Elle a pris un tel essor que c'est à elle surtout que l'on peut appliquer avec raison cette belle remarque de M. Berthelot: „La Chimie crée l'objet de ses études.“

Mais dans cet ensemble imposant de recherches, les chimistes se sont attachés plutôt à produire des dérivés curieux, de nouvelles synthèses dont certaines ont modifié profondément l'industrie, qu'à étendre nos connaissances sur les propriétés du corps simple qui sert de point de départ. Ils ont disserté souvent tous la forme hypothétique de l'atome de carbone, et il existe comparativement peu d'expériences sur les propriétés physiques et chimiques de ce même carbone. Ce sujet méritait cependant de nouvelles recherches.“

Moissan beeilt sich, die für seine Zwecke notwendigen neuen Versuche anzustellen. Zunächst kommt der amorphe Kohlenstoff, der von den Chemikern bisher besonders stiefmütterlich behandelt worden war, an die Reihe, dann folgt Graphit und schließlich Diamant.

Moissan geht von einer bereits bekannten Varietät des amorphen Kohlenstoffs, dem Kienruß, aus und weist nach, daß die Polymerisation, die das gereinigte Material beim Erhitzen erleidet, nicht augenblicklich erfolgt, sondern mit der Zeit fortschreitet. Die Polymerisation bewirkt, daß Ruß im Sauerstoffstrome schwerer verbrennlich und gegen ein bestimmtes, zu allen vergleichenden Versuchen angewandtes Gemisch von Schwefelsäure und Kaliumbichromat widerstandsfähiger wird. Bei der unvollständigen Verbrennung von reinem Acetylen bildet sich ein ungleichmäßig gefärbter, dem Kienruß ähnlicher, bei der Explosion von Acetylen nach dem Verfahren von Berthelot[459]) ein etwas beständigerer amorpher Kohlenstoff. Die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Stärke sowie diejenige von Ferrichlorid auf Anthracen liefert nur organische Verbindungen, schwarze Produkte, die den von Berthelot und André[460]) entdeckten Huminsäuren ähnlich sind. Kohlenstofftetrajodid gibt beim Erwärmen auf 180° ebenfalls ein schwarzes Pulver, das indessen jodhaltig ist und nur ein Zwischenprodukt zwischen dem Ausgangsmaterial und dem reinen Kohlenstoff darstellt. Bei der langsamen Einwirkung eines Smithsonschen Elements — ein Zinnblech, auf das ein Goldblatt aufgerollt ist — auf Aethylentetrajodid in Sulfokohlensäure bildete sich nach vier Jahren nur eine sehr geringe Menge eines dunkelbraun gefärbten, in Kalilauge unlöslichen Pulvers, das von konzentrierter Salpetersäure leicht angegriffen wurde. Ähnliche Resultate erhielt Moissan bei der ebenfalls fast vier Jahre lang fortgesetzten Einwirkung von Zinkfeilspänen auf Kohlenstofftetrajodid in Sulfokohlensäure. Schließlich hat Moissan noch den bei der zuerst von Richard Lorenz[461]) beobachteten Zersetzung von Kohlendioxyd durch Bor[462]) entstehenden Kohlenstoff untersucht und als dem geglühten Kienruß ähnlich gefunden.

Diese Versuche zeigen, wie schwierig es ist, einen amorphen Kohlenstoff zu erhalten. Wird Kohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Drucke gebildet, so er-

scheint er in Gestalt eines kastanienbraun gefärbten, sehr leichten Pulvers, das eine sehr geringe Härte besitzt und leicht durch Salpetersäure oder Chromsäure oxydiert wird. Dieser Kohlenstoff enthält immer eine gewisse Menge von Elementen, wie Wasserstoff, Jod, Blei, Zink u. s. w., die bei seiner Bildung zugegen sind. Um diese Verunreinigungen zu entfernen, muß man ihn erhitzen, d. h. ihn polymerisieren. Alle Arten von amorphem Kohlenstoff halten Wasser außerordentlich hartnäckig zurück. Wie immer schließlich die Darstellung dieser Art Kohlenstoff erfolgen möge, langsam oder schnell, in der Kälte oder bei dunkler Rotglut, ob das Produkt rein sei oder nicht: es besitzt keine mineralogisch definierbare Härte, eine Dichte unter 2, und es ist stets amorph.

Um die Erforschung der zweiten Kohlenstoffmodifikation, des Graphits, hatten sich in früheren Zeiten besonders Schafhäutl[463]), Marchand[464]), Brodie[465]) und Gottschalk[466]) verdient gemacht. Brodie und Gottschalk hatten sich eingehend mit den bei der Einwirkung eines Gemisches von Kaliumchlorat und Salpetersäure auf Graphit entstehenden Graphitoxyden beschäftigt, und Gottschalk hatte diese Reaktion nicht allein als entscheidendes Merkmal zur Erkennung des Graphits, sondern auch zur Trennung der drei Kohlenstoffmodifikationen verwandt. Berthelot[467]) hat später nochmals ausdrücklich auf diese schöne und brauchbare Methode aufmerksam gemacht[468]). Schafhäutl, Marchand und Brodie hatten auch darauf hingewiesen, daß gewisse natürlich vorkommende Graphite nach dem Erhitzen mit Schwefelsäure oder mit einem Gemenge von Kaliumchlorat und Schwefelsäure die interessante Eigenschaft annehmen, mächtig aufzuquellen, wenn man sie auf einem Platinblech bis zur dunklen Rotglut erhitzt. Im Jahre 1891 zeigte der leider so früh verstorbene ausgezeichnete Mineraloge und Geologe W. Luzi[469]), daß es bei einigen natürlichen Graphiten genügt, sie mit einer geringen Menge von konzentrierter Salpetersäure zu durchfeuchten und dann auf dem Platinbleche zu erhitzen, um sie hierbei unter Bildung wurmähnlicher Gebilde sich aufblähen zu sehen. Auf Grund dieser Eigenschaft teilte Luzi die verschiedenen Graphite in zwei Klassen ein, in Graphite, die sich nach der Behandlung mit Salpetersäure aufblähen, und in Graphitite, die diese Erscheinung nicht zeigen.

Moissans[470]) Untersuchungen über natürliche Graphite, die von Ceylon, Borrowdale (Cumberland), Ticonderoga, Greenville, Omenask (Grönland), Murgrau (Böhmen), Scharzbach (Böhmen), Südaustralien und Karsok (Grönland), bestätigen die Angaben und Ansichten Luzis vollständig; die Graphite scheinen aus Schmelzflüssen, besonders aus geschmolzenen Metallen, die Graphitite dagegen aus amorpher Kohle bei hohen Temperaturen entstanden zu sein.

In der blauen Erde vom Kap der guten Hoffnung, einer Serpentinbreccie, findet Moissan[471]) zwei aufquellbare Graphite von sehr verschiedenem Aussehen; aus einem amerikanischen Pegmatit[472]), einem Eruptivgesteine, das nachgewiesenermaßen erst an die Erdoberfläche gelangt ist, nachdem es sehr hohen Temperaturen ausgesetzt gewesen war, isoliert er Graphit in spiegelnden, biegsamen Lamellen, die das Luzische Phänomen in ganz besonders ausgeprägtem Maße zeigen; in einzelnen Proben des Meteoriten von Cañon Diablo[473]) weist er neben den anderen Modifikationen des Kohlenstoffs[474]) ebenfalls Graphit nach und wird dadurch veranlaßt, noch einige andere Meteorite, die ihm Stanislaus Meunier, der berühmte Meteoritenforscher, zur Verfügung stellt, auf die Kohlenstoffarten, die sie enthalten, sorgfältig zu untersuchen[475]). Das Eisen von Kendall County (Texas) enthält Kohlenstoff ausschließlich in der amorphen Modifikation. In dem im Jahre 1827 bei Newstead in Roxburgshire (Schottland) gefallenen Meteoriten findet sich neben amorphem Kohlenstoff auch Graphit. Der Deesit, im Jahre 1866 in der Sierra de Deesa (Chile) aufgefunden, schließt eine geringe Menge von Graphit ein. Der Callit endlich, der im Jahre 1874 in Toluca-Xiquipilso (Mexiko) gefallene Meteorit, enthält gar keinen Kohlenstoff. Von dem Meteoreisen von Ovifak erhält Moissan[476]) durch Vermittelung von Daubrée drei Proben, in denen er amorphen Kohlenstoff findet; zwei von ihnen enthalten Graphit und eine auch Graphitit; nebenbei kann auch das Vorkommen von Saphir in diesem Meteoriten mit Bestimmtheit nachgewiesen werden.

Dann wendet sich Moissan dem Studium von künstlich dargestellten Graphiten zu[477]). Er findet, daß bei genügend hohen Temperaturen, wie er sie in seinem elektrischen Ofen leicht zu erzielen vermag, alle anderen Modifikationen des Kohlen-

stoffs, Diamant sowohl als Holzkohle, Zuckerkohle usw.[478]), in Graphit übergehen, und daß man sich zur Bereitung von künstlichem Graphit die bei sehr hohen und bei niedrigen Temperaturen verschieden große Löslichkeit von Kohlenstoff in Metallen zu Nutze machen kann. Man stellt zweckmäßig zuerst das Carbid des betreffenden Metalls — Moissan verwendet Aluminium, Silber, Mangan, Nickel, Chrom, Wolfram, Molybdän, Uran, Zirkon, Vanadin, Titan und Silicium — dar und sättigt dieses im elektrischen Ofen mit Kohlenstoff, der sich aus der entstehenden Schmelze beim Abkühlen zum größten Teile in Form von Graphit ausscheidet.

Die künstlichen Graphite können amorph oder kristallisiert sein; ihre Dichte schwankt zwischen 2,10 und 2,25 und ihre Verbrennungstemperatur in Sauerstoff liegt nahe bei 660°. Jedenfalls existiert Graphit, genau wie amorpher Kohlenstoff, in mehreren Modifikationen; seine Beständigkeit wächst mit der Temperatur, auf die er erhitzt wird, steht somit auch genau im Verhältnis zur Höhe des Schmelzpunkts des Metalls, in dem er gebildet wurde, und läßt sich an dem mehr oder weniger großen Widerstand erkennen, den die einzelnen Präparate ihrer Überführung in Graphitoxyd entgegensetzen.

Die interessante Beobachtung, daß Bor und Silicium[479]) aus Gußeisen oder Eisencarbid bei der Temperatur des elektrischen Ofens den Kohlenstoff verdrängen und in Form von Graphit austreiben — die geschmolzenen Massen verhalten sich also wie wässrige Salzlösungen —, führt Moissan zum Studium der Graphite, die sich aus schmelzendem Eisen unter verschiedenen Bedingungen ausscheiden[480]). Es zeigt sich, daß die Reinheit und Widerstandsfähigkeit des unter gewöhnlichem Drucke entstehenden Graphits mit der Erhöhung der Bildungstemperatur wächst, daß die bei höherem Druck sich bildenden Graphitkristalle wie eine geschmolzene Masse erscheinen und daß sich die kleine Menge von Wasserstoff, die Graphit stets enthält, zusehends mit steigender Reinheit verringert. Graphit, der vorher mit keinem Reagens behandelt und nur im Vakuum erhitzt worden ist, liefert bei der Verbrennung in Sauerstoff kein Wasser.

Moissans letzte Versuche[481]) erstrecken sich auf die künstliche Darstellung von Graphit im Sinne Luzis, jener Modifi-

kation also, die nach der Behandlung mit Salpetersäure beim Erhitzen sich aufbläht. Bei der Einwirkung sehr hoher Temperaturen auf beliebige Kohlenstoffmodifikationen entsteht ausschließlich Graphitit, beim Sättigen von geschmolzenen Metallen mit Kohle aber Graphit. Zirkon, Vanadin, Molybdän, Wolfram, Uran, Chrom, Aluminium, Platin, Rhodium, Iridium, Palladium, sie alle liefern Graphit. Besonders geeignet ist zu diesen Zwecken das Platin; man braucht das Metall nur in einem Kohlentiegel sieden zu lassen, um beliebig große Mengen von aufquellbarem Graphit zu erhalten. Als Ursache dieses Aufblähens nimmt Moissan eine plötzliche Gasentwicklung an, die entweder von einem kleinen Gehalte an leicht angreifbarem, amorphen Kohlenstoff oder von der Zersetzung einer geringen, durch die Einwirkung von Salpetersäure auf eine Spur von amorphem Graphit entstandenen Menge Graphitoxyd herrühren könnte.

Seit Lavoisier[482]) mit seinem klassischen Versuche bewiesen hatte, daß bei der Verbrennung von Diamant Kohlendioxyd entsteht, war mancher bemüht gewesen, kristallisierten Kohlenstoff künstlich darzustellen. Recht groß waren die Erfolge aber bisher noch nicht gewesen: Der künstliche Diamant von Cagniard de la Tour erwies sich unter Thénards[483]) Händen als ein Gemenge von Kohle mit viel Aluminium- und Ferrioxyd neben wenig Kieselsäure und Manganooxyd. Der künstliche Diamant von J. N. Gannal, durch dreimonatliches Aufbewahren einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff leicht zu erhalten, bestand, wie Moissan[484]) zeigt, entweder aus Phosphor oder höchstens aus einigen von dem Gefäße herrührenden Glassplittern. Der künstliche Diamant von Despretz[485]), bei der Einwirkung des elektrischen Bogens auf Kohle zu gewinnen, war Kohlenstoffsilicid oder -borid. Der künstliche Diamant von Lionnet[486]), durch Zersetzung von Schwefelkohlenstoff mittels eines Elementes, das durch Umrollen eines Zinnbleches mit Goldblättchen leicht herzustellen ist, gebildet, bestand aus einigen Wassertröpfchen. Die Bildung des künstlichen Diamanten von J. B. Hannay[487]), bei der Reduktion von Knochen- und Paraffinöl mit metallischem Lithium beobachtet, war, weil die Versuchsanordnung Hannays sich als vollkommen ungeeignet erwies, überhaupt nicht nachzuprüfen. Nur

R. S. Marsden[488]), der Silber oder eine Legierung von Platin und Silber in einer Hülle aus Zuckerkohle bis zum Schmelzpunkt des Stahles erhitzte, hatte vielleicht wirklich mehr oder weniger gut kristallisierende, schwarze Diamanten erhalten[489]).

So stand es, als Moissan im Jahre 1890 im Anschluß an seine Untersuchungen über das Fluor[490]) die ersten Versuche über die Kristallisation von Kohlenstoff anstellte[491]). Für ihn, der hartnäckig das einmal ins Auge gefaßte Ziel verfolgte, der an Mißerfolge gewöhnt war wie kaum ein anderer, für ihn war es selbstverständlich, daß ihm, wenn überhaupt, die Lösung dieses neuen Problems, wie einst die Isolierung des Fluors und dann die Darstellung des reinen amorphen Bors, nur wieder auf dem Wege systematischer Forschung gelingen könnte.

Bereits die ersten Versuche Moissans[492]) bringen neue Resultate, denn es zeigt sich, daß die Verbrennungstemperatur der untersuchten Diamanten, die teils aus Brasilien, teils vom Kap stammen, sehr verschieden ist; sie liegt zwischen 690° und 875°. Die Verbrennung selbst geht zunächst langsam und ohne Feuerscheinung vor sich; steigert man die Temperatur aber rasch um 40° bis 50°, so tritt eine lebhafte Lichterscheinung ein, und der verbrennende Diamant ist von einer deutlichen Flamme umgeben. In dem Augenblicke, in dem sich die Verbrennung des Diamanten vollzieht, sieht man immer an der Oberfläche undurchsichtige Flecken auftreten. Das beweist, daß die Umwandlung des farblosen Kohlenstoffs in schwarzen gleichzeitig mit der Verbrennung eintritt. Bei 1200° wird Diamant weder von Chlor, noch von Fluorwasserstoff, noch von Sulfaten, Chloraten oder Nitraten angegriffen; in schmelzenden Alkalikarbonaten aber verschwindet er rasch unter Bildung von Kohlenoxyd.

Von besonders großem Interesse war es für Moissans Zwecke, nachzuweisen, welche Stoffe sich in der Asche von Diamanten vorfinden. Da schöne klare Kristalle von Kohlenstoff nur eine äußerst geringe Menge Asche liefern, verwendet er Diamantbord[493]) vom Kap und weist als Hauptbestandteil der Asche Eisen nach, das sich auch in der Asche von schwarzen und gewöhnlichen brasilianischen Diamanten findet. Nur eine einzige grün gefärbte Bordart — aus Brasilien stammend — erweist sich als vollkommen eisenfrei. In allen Proben fand sich Silicium und in den meisten auch Calcium.

Daß in der blauen Erde vom Kap der guten Hoffnung schwarze Diamanten vorkommen, hatte Couttolenc[494]) schon angegeben. Moissan[495]), der sorgfältige Beobachter, findet aber außer diesen noch Diamantbord, zahlreiche mikroskopisch kleine Diamanten und Graphit. Auch in dem brasilianischen, sogen. diamantführenden Sand[496]) weist er neben schwarzen und durchsichtigen Diamanten Graphit nach. „*Il existe donc dans la nature, soit au Cap, soit au Brésil, des diamants microscopiques noirs ou transparents, et, dans les deux cas, ces parcelles de carbone, à densité élevée, sont accompagnées de graphite.*“

Jetzt untersucht Moissan den am 23. August 1886 bei Nowo-Urej im Gouvernement Pensa (Rußland) gefallenen Meteoriten und findet in einem ihm überlassenen Stücke schwarze Diamanten, aber nur solche, vor; seine Beobachtung stimmt also mit der von Jeroseïeff und Latschinoff[497]), die diesen Stein zuerst analysiert hatten, überein. Dann wiederholt er noch einmal seine Versuche über die Löslichkeit von Kohlenstoff in einigen Metallen unter gewöhnlichem Druck[498]) und über das Verhalten der Kohlenstoffmodifikationen[499]) bei hohen Temperaturen, gewinnt aber unter allen Bedingungen immer nur wieder, wie früher, Graphit.

Die Natur selbst kam Moissan zu Hilfe. Im März des Jahres 1891 wurden Stücke eines metallischen Eisens in Arizona, in der Nähe des Cañon Diablo, 300 km nördlich von Tuscon und 400 km westlich von Albuquerque (Neu-Mexiko) aufgefunden. König und Mallard[500]) erlangten zuerst Proben von diesem Meteoriten und wiesen das Vorkommen von schwarzen Diamanten nach, die C. Friedel[501]) noch in demselben Jahre isolierte und ausführlich beschrieb[502]). Ein glücklicher Zufall spielte Moissan ein besonders merkwürdiges Stück dieses Eisens in die Hände, denn in dem Fragment fanden sich neben Graphit und einer braun gefärbten, ziemlich leichten Kohle schwarze und durchsichtige Diamanten. Der durchsichtige Diamant kommt also auch auf anderen Planeten, nicht allein auf der Erde vor.

Zwei kleine durchsichtige Diamanten mit runzeliger, narbiger Oberfläche, mitten in einer Metallmasse und umgeben von amorphem Kohlenstoff in deutlich zusammengepreßten Streifen! Das war der bedeutungsvolle, der entscheidende Fund, der den

rechten Mann auf den rechten Weg leitete. „*Ici, la nature semble être prise sur le fait. Ce carbone a dû cristalliser sous l'action d'une forte pression; le fer était à l'état liquide, et, grâce à un refroidissement brusque, dû à une cause quelconque, il y a eu contraction violente de la masse, et le carbone est passé d'une densité de 2 à celle de 3,5; il a donné du diamant.*"

Also nicht hohe Temperaturen allein, sondern gleichzeitig auch starker Druck müssen bei der natürlichen Bildung von Diamant wirken. Ob diese Anschauung richtig oder falsch ist, das kümmert Moissan nicht. Er verdankt dieser kühnen Hypothese seine künstlichen Diamanten.

Bei den neuen Versuchen [503]) benutzt Moissan den Druck, der in Gußeisen dadurch entsteht, daß es im Augenblicke des Erstarrens sein Volumen vergrößert. Er beginnt seine Untersuchungen damit, daß er weiches schwedisches Eisen mit Zuckerkohle bedeckt im elektrischen Ofen drei bis sechs Minuten lang mit einem Strome von 350 Amp. und 60 Volt erhitzt und die so bei 3000° erhaltene Schmelze plötzlich in kaltes Wasser taucht. Unter Entwicklung von Gasblasen, die an der Oberfläche des Wassers ohne Feuererscheinung zerplatzen, bleibt der Tiegel und die darin befindliche Masse noch einige Minuten rotglühend. Dann sinkt die Temperatur, der Tiegel erkaltet, jedwede Lichterscheinung verschwindet; der Versuch ist beendet.

Beim Behandeln des Metallklumpens mit siedender Salzsäure bleibt Kohlenstoff in drei Modifikationen zurück: man erhält eine kleine Menge von Graphit — wenn die Abkühlung sehr plötzlich vor sich gegangen war —, eine kastanienbraun gefärbte Kohle — wie sie sich auch in dem Meteoriten von Cañon Diablo vorfindet — und schließlich eine geringe Menge eines spezifisch schweren Kohlenstoffs, der teils auf chemischem, teils auf physikalischem Wege von den anderen Modifikationen getrennt wird. Man zerstört den amorphen Kohlenstoff, indem man die ganze Masse wiederholt mit Königswasser, dann abwechselnd mit siedender Schwefelsäure und mit Flußsäure behandelt und schließlich in heiße Schwefelsäure bringt, in die man gepulverten Salpeter einträgt. Den Graphit entfernt man durch mehrmalige Oxydation mit Kaliumchlorat und rauchender Salpetersäure, kocht den Rückstand mit Fluß-

säure, dann zur Zerlegung der gebildeten Fluoride mit Schwefelsäure aus und bringt ihn nach dem Auswaschen und Trocknen in Bromoform.

Die geringe Menge von Kohlenstoff, die in dieser Flüssigkeit zu Boden sinkt, wird mit Äther gewaschen und in Methylenjodid gebracht. In dieser Flüssigkeit scheiden sich einige kleine durchsichtige Teilchen ab, während auf der Flüssigkeit schwarze Stückchen schwimmen. Die undurchsichtigen Stückchen sind genarbt und wie die schwarzen Diamanten grauschwarz gefärbt;

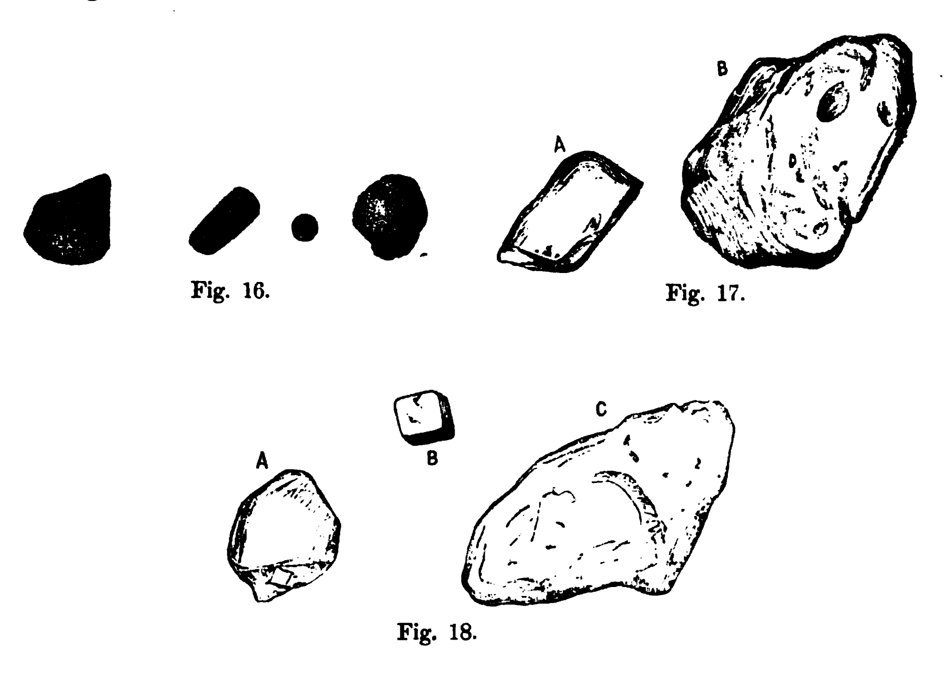


Fig. 16. Fig. 17.

Fig. 18.

sie besitzen ein spezifisches Gewicht zwischen 3 und 3,5, ritzen Rubin und verbrennen im Sauerstoffstrome zu Kohlendioxyd unter Hinterlassung einer sehr geringen Menge von gelblich gefärbter Asche. Sie besitzen also alle Eigenschaften des Diamanten! Einige Teilchen, die tiefer schwarz gefärbt sind und eine weniger narbige Oberfläche haben, weisen gekrümmte, andere gut ausgebildete Kanten auf, die einem Würfel angehören könnten (Fig. 16). Die durchsichtigen Teilchen haben ein fettiges Aussehen und zeigen neben parallelen Streifen manchmal auch dreieckige Eindrücke; sie haben teils eine ab-

gerundete Oberfläche (Fig. 17, B.), teils sind sie in kleine Stücke gebrochen (Fig. 17, A.); andere erscheinen in Form von Würfeln (Fig. 18, B.) oder besitzen eine unregelmäßige Gestalt (Fig. 18, A. und C.). Alle aber sinken in Methylenjodid unter, ritzen Rubin und verbrennen in Sauerstoff zu Kohlendioxyd z. T. vollständig, z. T. unter Hinterlassung von Spuren gelb gefärbter Asche.

Die künstlichen Diamanten sind kein Phantasiegebilde mehr: wahrlich ein glänzender Erfolg gegenüber den Resultaten früherer Forscher! Aber Moissan ist mit den Ausbeuten noch nicht zufrieden. Er verbessert die Methode und zwar dadurch, daß das geschmolzene Gußeisen mit einer Hülle von weichem Eisen umgeben wird. Zuckerkohle wird in einem Zylinder aus weichem Eisen, der später fest verschraubt wird, stark zusammengepreßt; Moissan schmilzt im Tiegel des elektrischen Ofens 50 bis 200 g weiches Eisen, führt den Zylinder rasch in die Schmelze ein, entfernt den Tiegel dann sofort aus dem Ofen und taucht ihn so lange in Wasser, bis sich die schnell gebildete feste Eisenschicht auf Rotglut abgekühlt hat; dann läßt er das Ganze an der Luft völlig erkalten. Die Ausbeuten, die so erhalten werden, sind zwar schon besser, aber immerhin für Moissan noch zu gering.

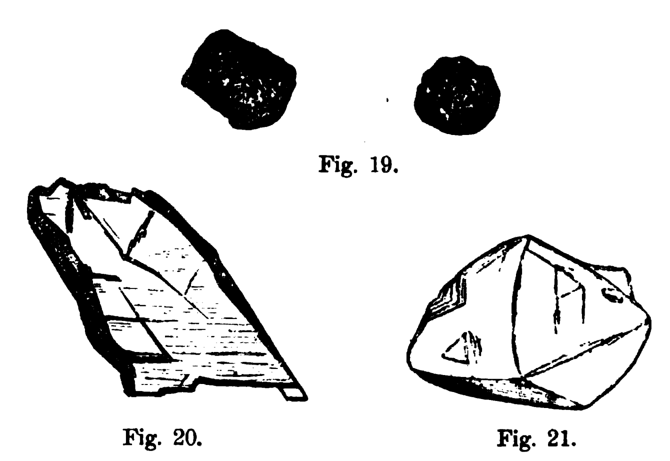


Fig. 19.

Fig. 20.

Fig. 21.

Er gewinnt auf diesem Wege sowohl schwarze (Fig. 19) als auch durchsichtige Diamanten, von denen einer (Fig. 20) an seiner längsten Stelle 0,38 mm maß und, in Sauerstoff verbrannt, eine Spur von gelblichgrau gefärbter Asche hinterließ, während ein anderer schöner und klarer, gut kristallisierter Stein

(Fig. 21) beim Erhitzen im Sauerstoffstrome rückstandslos verschwand. Im allgemeinen hinterlassen die schwarzen oder durchsichtigen Fragmente keine Asche, wenn das zu den Versuchen verwendete Eisen frei von Silicium ist und der Tiegel kein Aluminiumoxyd enthält.

Auch Silber besitzt, wenn es mit Kohlenstoff gesättigt ist, die interessante Eigenschaft, beim Abkühlen sein Volumen zu vergrößern. Beim raschen Abkühlen scheidet sich der Kohlenstoff in Form zahlreicher, aber nur schwarzer Diamanten aus, die entweder körnig sind oder punktierte Platten oder Massen von muscheligem Bruche darstellen. Versuche, Kohlenstoff in Wismut[504]) zu lösen, mußten aufgegeben werden, da sich die Schmelze nicht rasch abkühlen ließ; beim Eintauchen des rotglühenden Tiegels in kaltes Wasser traten jedesmal die heftigsten Explosionen ein.

Da alles darauf hinzuweisen scheint, daß die Schnelligkeit der Abkühlung einen hervorragenden Einfluß auf die Bildung von kristallisiertem Kohlenstoff ausübt, werden in einer neuen Versuchsreihe[505]) je 200 g der mit Kohlenstoff gesättigten Eisenschmelze in Eisenfeilspäne gegossen und mit solchen schnell bedeckt. Aus der so rascher abgekühlten Masse entstehen kleine Diamanten von runder, selten kristallinischer Gestalt, die durchsichtig sind, im Innern aber kleine schwarze, verschieden geformte, aus amorphem Kohlenstoff bestehende Punkte enthalten. (Fig. 22). Auch in der Natur[506]), am Kap und in Brasilien, findet man durchsichtige Diamanten, die meist schwarze Einschlüsse verschiedener Form und Art enthalten; auch hier bestehen diese

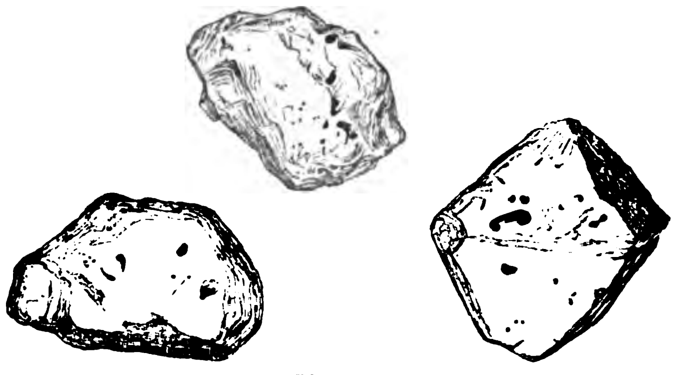


Fig. 22.

Einschlüsse aus amorphem Kohlenstoff, denn beim Erhitzen in Sauerstoff auf eine 200° unter der Verbrennungstemperatur des Diamanten liegende Temperatur konstatiert Moissan eine bald wieder aufhörende Entwicklung von Kohlendioxyd; nach dem Abkühlen hat der Diamant seine Einschlüsse und mit ihnen seine Färbung verloren; er ist klar geworden.

Um die Bildung dieser punktierten Diamanten zu verhindern, — offenbar war der Druck bei den letzten Versuchen nicht stark genug — wendet Moissan zur Abschreckung der Eisenschmelze ein Bad von geschmolzenem Blei an[507]). Die gewaltsam untergetauchte Schmelze ist leichter als schmelzendes Blei; so lösen sich kleine Teilchen von ihr los und steigen in Form kleiner Kügelchen mehr oder weniger rasch bis an die Oberfläche des Bodens empor. Nach einigen Minuten werden die Kügelchen abgeschöpft, durch Salpetersäure von der schützenden Bleihülle befreit und dann wie alle anderen Schmelzen weiter behandelt. Unter diesen Bedingungen ist die Ausbeute etwas besser. Was am meisten überrascht, ist die Klarheit der so erhaltenen durchsichtigen Diamanten. In ihnen finden sich keine Einschlüsse mehr vor. Die Oberfläche einiger zeigt deutlich Kristallisation; man findet auf ihnen sehr viele parallele Streifen und kleine viereckige Eindrücke, wie man sie mitunter auch bei einzelnen natürlichen Diamanten beobachtet. Einer dieser durchsichtigen Diamanten, dessen Durchmesser 0,57 mm erreichte, besaß die Form eines abgerundeten Dreiecks (Fig. 23). Er war vollkommen klar, zeigte rechts eine

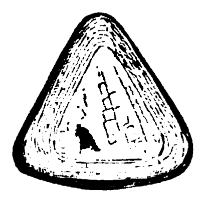




Fig. 23.

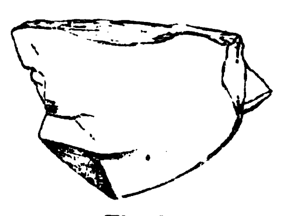


Fig. 24.

kleine Vertiefung und war an der Oberfläche mit kleinen, würfelähnlichen Eindrücken bedeckt. Drei Monate nach seiner Darstellung spaltete sich der Diamant an zwei verschiedenen Stellen. Einige Zeit lang konnte man das Wachsen dieser Spalten beobachten, und eines Tags, drei Wochen später, fand

man den Diamant in mehrere Stücke zersprungen. Dasselbe Geschick ereilte auch ein anderes Exemplar.

Die künstliche Bildung von Diamanten, die nach einiger Zeit zerspringen, ist von Bedeutung, denn die meisten besitzen eine glatte und glänzende Oberfläche, (Fig. 24), andere zeigen Narben und kleine Vertiefungen, wie man sie bei vielen natürlichen Diamanten antrifft; die Kristalle haben deutliche Umrisse und immer den dem Diamanten eigentümlichen Glanz; sie beginnen zu leuchten, wenn ein Lichtstrahl durch ihr Inneres dringt: sie tränken sich förmlich mit Licht. Wieder andere erscheinen als Würfel oder als Oktaeder mit abgerundeten Ecken. Der Mineraloge Bouchardat, der Moissan bei den kristallographischen Untersuchungen treu zur Seite stand, beobachtete auch die Form eines Trapezoëders mit zwölf Ecken. Ein besonders klarer Stein, durch den hindurch man die kleinsten Details seiner unteren Teile erkennen konnte (Fig. 25), hatte eine größte Länge von 0,4 mm, stellte eine Vereinigung von ebenso dicken als langen Kristallen mit zahlreichen viereckigen Eindrücken dar und bestand aus übereinanderliegenden Flächen mit gestörter Kristallisation; an seinen Seitenflächen konnte man sehr zahlreiche parallele Streifen unterscheiden. Besonders charakteristisch war noch ein Diamant (Fig. 26,)

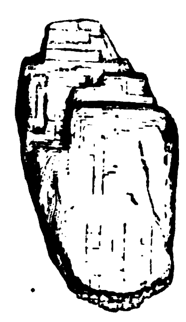



Fig. 25.

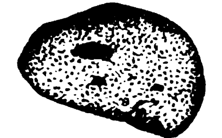


Fig. 26.

der die Gestalt eines plötzlich erstarrten Tropfens und eine narbige Oberfläche besaß; er entsprach in seiner Form vollkommen manchen brasilianischen Diamanten.

Trotz all' dieser schönen und wertvollen Resultate ist Moissan doch noch immer nicht zufrieden, vielmehr sucht er das Volumen des Eisens zu verringern und die Schmelze noch

rascher abzukühlen. Das Idealexperiment würde darin bestehen, die flüssige Schmelze in Kugelform zu bringen und dann einen starken Druck einwirken zu lassen.

Wie dieses Ziel mit kleinen Substanzmengen erreicht werden kann, zeigt Moissan durch folgende interessante Versuche[508]). Er verwendet einen elektrischen Ofen aus Kalkstein, dessen Boden eine zylindrische Öffnung von 6 cm Durchmesser besitzt; die Elektroden haben einen Durchmesser von 5 cm; die Anode ist hohl und enthält einen zylindrischen Kanal von 18 mm Durchmesser, in dem ein Eisenstab leicht hin- und herbewegt werden kann. Unterhalb des auf zwei Unterlagen ruhenden Ofens (Fig. 27) befindet sich ein eiserner Topf, der

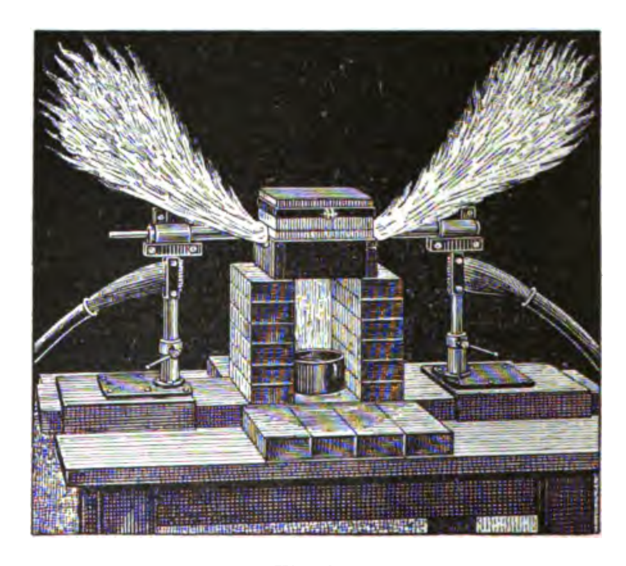


Fig. 27.

mit einer 10 cm hohen Quecksilber- und einer doppelt so hohen Wasserschicht angefüllt ist. Diesem Ofen führt Moissan einen Strom von 1000 Amp. und 60 Volts zu und schiebt, wenn die nötige Temperatur erreicht ist, d. h. wenn der Kalk zu destillieren beginnt, den Eisenstab langsam nach vorn. Sowie das Metall sich dem Lichtbogen nähert, schmilzt es, sättigt sich mit Kohlenstoff und fällt in Gestalt von Tropfen aus dem Ofen durch das Wasser in das Quecksilber, in dem es sich abkühlt. Ist der Versuch einmal im Gange, so läßt er sich derart leicht regu-

lieren, daß in wenigen Augenblicken mehrere Kilogramm von geschmolzenem Gußeisen granuliert werden können. Die granulierte, auf der Oberfläche des Quecksilbers schwimmende Masse enthält zahlreiche abgeplattete Kugeln oder Ellipsoïde von regelmäßiger Form, vollkommen homogenem Charakter, aber von höchstens 1 cm Durchmesser. Aus ihnen isoliert Moissan schwarze und durchsichtige Diamanten, diese letzten, wie es nicht anders zu erwarten war, in sehr kleinen Kristallen, von denen, einige wie z. B. ein Oktaëder (Fig. 28) von 0,016 mm Länge, große Regelmäßigkeiten aufweisen.



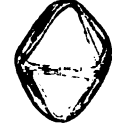


Fig. 28.

Bei einem anderen Versuche wurde der Ofen über einem 32 m tiefen Schacht aufgestellt, in dem sich ein mit Quecksilber und Wasser gefüllter eisener Eimer befand. Unter solchen Verhältnissen wurden aber nur schlechte Resultate erhalten, da die Quecksilberschicht nicht genügend hoch war und das geschmolzene Metall daher zersplitterte. Wenn eine der heißen Metallkugeln den Rand des Eimers berührte oder auf den Boden auffiel, so zersprang sie unter Flammenerscheinung und mit flintenschußähnlichem Knalle in funkensprühende Teilchen. Diese Kugeln schienen mit Gasen gesättigt zu sein, sie leuchteten und platzten wie ein Meteor. Andererseits zeigte es sich bei diesen Versuchen, daß die den Ofen mit blendendem Glanze verlassenden Kugeln schon, nachdem sie einen halben Meter gefallen waren, ein viel schwächeres Licht ausstrahlten; ihre Temperatur veränderte sich also außerordentlich schnell.

Bei den letzten Versuchen verwendet Moissan an Stelle von Quecksilber Metallzylinder; er gießt das geschmolzene und mit Kohlenstoff gesättigte Eisen in einen Eisen- oder Kupferblock, der

sich in einem Eimer mit kaltem Wasser befindet und schnell verschlossen werden kann. So geht die Abkühlung sehr rasch von statten, und so werden die besten Resultate erhalten: die isolierten Diamanten sind teils ganz klar, teils schwarz punktiert und bei der Verwendung des Eisenblocks von einem derb kristallisierten Graphit begleitet.

Der zwölfmaligen Einwirkung des Brodie'schen Oxydationsgemisches sowie kochender Schwefelsäure und Flußsäure hatte Moissans kristallierter Kohlenstoff standgehalten, nun war nur noch das experimentum crucis zu erbringen. Mit großer Sorgfalt analysiert Moissan Proben seines Kohlenstoffs, indem er sie im Sauerstoffstrome verbrennt: aus 1 g Substanz entstehen 3,666 g Kohlendioxyd. Das ist die fundamentale Eigenschaft nur einer einzigen Kohlenstoffmodifikation, des Diamanten!

So hat Moissan die Natur bezwungen: alle verschiedenen Formen des Diamanten, regelmäßige Oktaëder, Würfel, Stücke mit verworrener Kristallisation, Kristalle, die nach einiger Zeit zerspringen, Tropfen, punktierte und schwarze Diamanten, können von nun an im Laboratorium dargestellt werden. Welch' eine gewaltige Errungenschaft der experimentellen Forschung!

Dreier kurzer Mitteilungen des Meisters haben wir noch zu gedenken, ehe wir über die Fortsetzung dieser Untersuchungen berichten können.

In der Sitzung vom 23. September 1895 legt Moissan[509]) der Académie des sciences den größten bisher bekannten schwarzen Diamanten vor, den man am 15. Juli desselben Jahres in einem Diamantfelde der brasilianischen Provinz Bahia gefunden hatte. Der poröse Stein hatte seit seiner Auffindung schon ungefähr 19 g an Gewicht verloren, wog aber immerhin noch 630 g oder 3073 Karat. Die Oberfläche dieses Diamanten war teils rauh, teils glatt und erschien wie eine Masse, aus der im weichen Zustande Gase entwichen sind; sie glich also vollständig derjenigen der mikroskopisch kleinen Diamanten, die Moissan aus rasch abgekühltem Eisen und Silber erhalten hatte.

Über einen sehr interessanten Versuch berichtet Moissan[510]) im Jahre 1897. Er hat gefunden, daß Diamant sich in der Crookesschen Röhre mit einem Graphit bedeckt, dessen Be-

ständigkeit so groß ist wie die des im elektrischen Bogenlicht, d. h. bei etwa 3600°, entstehenden Graphits: es müssen also wohl beim Durchgang der Elektrizität durch luftleere Räume sehr hohe Temperaturen erreicht werden.

„*La destruction régulière et continue des matières organiques, c'est-à-dire des matières carbonées qui nous entourent, a depuis longtemps frappé l'attention des savants.*

„*L'action microbienne est une cause permanente de cette destruction, mais, d'après certains faits, il semble aussi que cette transformation puisse se produire grâce à un simple phénomène chimique d'oxydation lente.*"

Diese Idee führt Moissan[511]) dazu, im Jahre 1902 sich noch einmal sehr eingehend mit der Entflammungstemperatur und der Verbrennung der drei Kohlenstoffmodifikationen in Sauerstoff zu beschäftigen. Die Diamanten fangen in Sauerstoff zwischen 800° und 875°, die Graphite zwischen etwa 650° und 700° und amorpher Kohlenstoff zwischen 300° und 500° Feuer, aber jeder dieser lebhaft verlaufenden Reaktionen geht eine umso langsamer sich vollziehende voraus, je weiter die Temperatur vom Entflammungspunkte entfernt ist. Besonders Bäckerkohle aus Birkenholz kann annähernd unter Atmosphärendruck in trockenem oder feuchtem Sauerstoff bei 100° sehr langsam und ohne Feuererscheinung verbrennen.

Seit Moissan seine grundlegenden Arbeiten über die künstliche Darstellung von Diamanten veröffentlicht hatte, waren auch andere Forscher — wir haben uns der Untersuchungen von W. Borchers[512]), A. Majorana[513]), J. Friedländer[514]), H. Hoyermann[515]), A. Ludwig[516]), R. v. Hasslinger[517]) R. v. Hasslinger und Josef Wolf[518]), C. Combes[519]), und von Sir William Crookes[520]) zu erinnern — bemüht gewesen, auf gleichem oder anderem Wege Diamanten künstlich zu gewinnen.

Im Jahre 1904 nimmt Moissan[521]) seine früheren Versuche wieder auf. Die ersten Untersuchungen über den Meteoriten von Cañon Diablo hatte er[522]) mit einem nur 4,216 g wiegenden Fragment anstellen können, jetzt wird Dank dem Entgegenkommen Wallerants ein 183 kg schweres Stück dieses Meteoriten in zwei gleiche Teile zerschnitten — man brauchte dazu zwanzig Tage — und die eine Hälfte Moissan

überlassen. Die chemische Analyse[523]) beweist, daß der Meteorit gediegenes Eisen mit einem Nickelgehalt von 1,66 bis 3,95%, Eisenphosphid und -sulfid, Kohlenstoffsilicid[524]) und die drei Modifikationen des Kohlenstoffs enthält, und die gemeinmeinschaftlich mit F. Osmond[525]) angestellte mikroskopische Untersuchung läßt Kamazit, Plessit, Cohenit, Schreibersit, Troïlit und oxydierte Adern erkennen.

Moissan[526]) wiederholt nun zunächst mit Hilfe eines vervollkommneten elektrischen Ofens alle seine früheren Versuche. Er beweist, daß sich im Gegensatze zu reinem Eisen das mit Kohlenstoff gesättigte Metall beim Festwerden ausdehnt, und daß bei rascher Abkühlung der in einem Magnesiatiegel geschmolzenen Masse zwei Fälle eintreten können: ist die oberflächlich erstarrte Kruste dick genug, um den Druck der im Innern erst später fest werdenden Masse auszuhalten, so entstehen mikroskopisch kleine Diamanten; bricht die Masse aber durch, so erscheint der Kohlenstoff in der Form von Graphit.

Die nach dem von Moissan zuerst angewandten Verfahren bei der Wiederholung der Versuche erhaltenen künstlichen Diamanten entsprachen in allen Eigenschaften den ersten; es bildeten sich wiederum aufeinander geschichtete Kristalle mit rechteckigen Eindrücken (Fig. 29) oder Tropfen (Fig. 30) oder Okta-

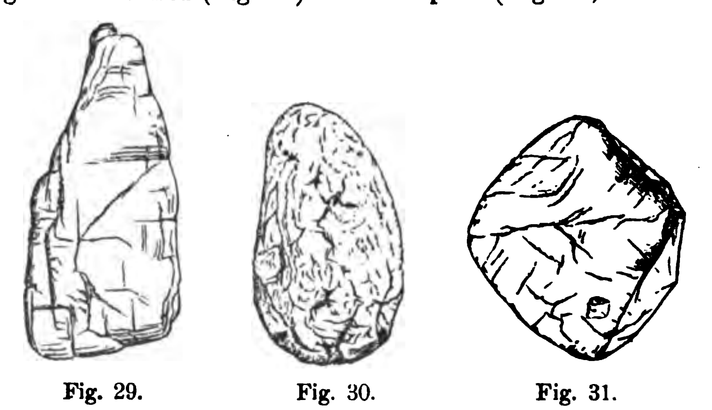


Fig. 29. Fig. 30. Fig. 31.

eder mit gekrümmten Flächen (Fig. 31), die in Sauerstoff rückstandslos zu Kohlendioxyd verbrannten, und von denen einige nach kurzer Zeit zersprangen.

Die Diamanten des großen Meteoritenblocks fanden sich in der Mitte des Metalls in Spalten vor, die durch schmale

Querrisse mit den Eisensulfid- oder Troïlitknoten in Verbindung standen. Man durfte danach annehmen, daß der Schwefel sich an der Verdrängung des Kohlenstoffs aus dem Eisencarbid mit beteiligt hatte. Moissan[527]) schmilzt daher jetzt schwedisches Eisen bei Gegenwart von Zuckerkohle im elektrischen Ofen mit Strömen von 400 Amp. und 120 Volt, nimmt dann den Tiegel sofort aus dem Ofen heraus und fügt zu der flüssigen Masse ein wenig Eisensulfid hinzu. Die Schmelze bläht sich auf und entwickelt reichliche Mengen von Gasen, liefert aber beim ruhigen Erkalten keine Diamanten. Indessen lassen sich welche isolieren, wenn man die flüssige Masse nach dem Zusatz von Eisensulfid sofort durch kaltes Wasser abkühlt. Nach diesem neuen Verfahren werden Diamanten von den gleichen Formen wie früher, oktaëderartig zugespitzte Tropfen (Fig. 32), übereinander gelagerte Blättchen, charakteristische Oktaëder mit gebogenen Kanten, erhalten. Manche von ihnen zersprangen einige Wochen nach ihrer Darstellung, andere zeigten schwarze Flecken, und viele besaßen die bei natürlichen Diamanten so oft angetroffenen viereckigen Eindrücke und parallelen Streifen; alle verbrannten in Sauerstoff zu Kohlendioxyd, ohne Asche zu hinterlassen.

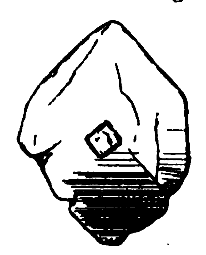


Fig. 32.

Das, was dieses neue Verfahren so wertvoll macht, ist die überraschend große Ausbeute. In einem einzigen Metallkorn konnte Moissan bisweilen zwölf bis fünfzehn kleine Diamanten auffinden. Die Ausbeute kann sogar noch gesteigert werden, wenn man das flüssige, mit Kohlenstoff gesättigte Eisen mit etwas Eisensilicid oder mit geschmolzenem Silicium selbst vermischt. Unter diesen Umständen bildet sich jedoch nebenbei Kohlenstoffsilicid, dessen Gegenwart die Abscheidung der Diamanten erschwert. Beim Ersatz des Eisensulfids oder -silicids durch Eisenphosphid konnte die Entstehung von kristallisiertem Kohlenstoff nicht beobachtet werden.

Auch diese neuen künstlichen Diamanten besitzen ein charakteristisches fettiges Aussehen und einen hohen Brechungsindex und zeigen im polarisierten Lichte sehr schwache Doppelbrechung, deren Größe wechselt und zur äußeren Form der Kristalle in keiner Beziehung steht.

Untersuchungen über das Calcium und seine Verbindungen.

„Bien que le calcium soit très répandu dans la nature et qu'il ait joué un rôle géologique important, il a été impossible jusqu'ici de l'obtenir pur et en notable quantité. Les différents procédés de préparation n'ont permis d'en recueillir que de très petits échantillons, et ses principales propriétés sont loin d'être connues.“

Nichts könnte treffender als diese wenigen Worte Moissans[528]) auf die wichtigen und naheliegenden Aufgaben hinweisen, die damals in der anorganischen Chemie noch ihrer Lösung harrten! Durch seine Arbeiten mit dem elektrischen Ofen, dessen Material ja aus einer Calciumverbindung bestand, und durch seine Untersuchungen über das Calciumcarbid wurde Moissan zu einem eingehenden Studium des Calciums und seiner Verbindungen[529]) geleitet. Seine Eigenart als Forscher spiegelt sich auch in dieser neuen großen Reihe von glänzenden Untersuchungen, deren erste Resultate im Jahre 1898 veröffentlicht wurden, wieder.

Zuerst werden die Versuche älterer Forscher wiederholt. Moissan[530]) findet, daß bei der Elektrolyse von Kalkverbindungen in Gegenwart von Quecksilber nach dem Verfahren von Humphry Davy[531]) nicht das Metall, sondern ein Amalgam entsteht. Die von Bunsen[532]) und Matthiessen[533]) ausgearbeitete Methode, nach der Calciumchlorid oder ein Gemenge von diesem mit Strontiumchlorid durch den Strom zerlegt wird, liefert schlechte Ausbeuten und gelb gefärbtes Metall. Wenn man nach dem Verfahren von Liès-Bodart und Jobin[534]) geschmolzenes Calciumjodid mit Natrium[335]) oder nach der Vorschrift von Sonstadt[536]) Calciumchlorid mit Kaliumjodid und Natrium erhitzt, so erhält man meist nur in geringer Menge unreines Calcium. Die Angaben von Caron[537]), nach denen Calciumzink durch Erhitzen in einem Kohlentiegel in Calcium übergeführt werden kann, lassen sich überhaupt nicht bestätigen. Auch Versuche, die interessanten Resultate, die Clemens Winkler[538]) bei der Reduktion von Kalk durch Magnesium erhalten hatte, zu einer Reindarstellung von Calcium zu verwerten, waren umsonst.

Moissan ist also wieder vor die Notwendigkeit gestellt, selbst Methoden ausarbeiten zu müssen. Schon bei den Vorversuchen hat er sich mit den Eigenschaften des, wenn auch nur unreinen, Calciums vertraut gemacht und eine außerordentlich merkwürdige Tatsache entdeckt; er hat nämlich gefunden, daß das Calcium sich in flüssigem Natrium bei Rotglut auflöst und beim Abkühlen in der Mitte der Masse auskristallisiert. Dadurch war der erste neue Weg zur Darstellung von kristallisiertem, reinem Calcium gewiesen. Moissan erhitzt in einem Eisentiegel ein Gemisch von entwässertem Calciumjodid mit viel Natrium eine Stunde lang auf dunkle Rotglut, befreit die abgekühlte Schmelze durch Eintragen in absoluten Alkohol vom Natrium, trocknet das mit Äther gewaschene glänzende Kristallpulver im Kohlendioxyd- oder Wasserstoffstrome und schmilzt es in Glasröhren ein. Die Ausbeuten sind vorzüglich, 80 bis 90 % der berechneten Menge Calcium werden erhalten.

Das zweite Verfahren, das Moissan auffindet, beruht auf der Elektrolyse von geschmolzenem Calciumjodid bei dunkler Rotglut; als Kathode dient Nickel, als Anode ein Graphitzylinder. Das sich hierbei bildende Calcium erscheint entweder in Kristallen oder in Form geschmolzener Massen.

Auch die Reduktion von Kalk mittels Magnesium ist jetzt durchführbar, nachdem im Natrium ein Lösungsmittel für das Calcium entdeckt worden ist, und es gelingt Moissan auch nachzuweisen, daß Calciumoxyd bei der Temperatur des elektrischen Ofens durch Kohle reduziert wird und so Dämpfe von metallischen Calcium liefert.

Das nach der ersten Methode erhaltene Calcium[539]), das sich bei der spektralanalytischen Untersuchung als vollständig rein erweist, kristallisiert in hexagonalen Täfelchen oder in Rhomboëdern und schmilzt im Vakuum unter 1 mm Druck bei 760° zu einer glänzenden Flüssigkeit. Nach dem Abkühlen kann das Metall, obwohl weniger geschmeidig als Kalium und Natrium, in Stücke geschnitten werden; es zeigt, wenn es ganz stickstofffrei ist, eine wie Silber glänzende Oberfläche und ritzt Blei, aber nicht mehr Calciumkarbonat.

Wie zu erwarten war, besitzt metallisches Calcium eine große chemische Reaktionsfähigkeit. Wir können hier natürlich aus der Fülle der von Moissan entdeckten Reaktionen nur

einige wenige, die besonders charakteristisch und wertvoll erscheinen, herausgreifen.

Bei der Einwirkung von Wasserstoff bei Rotglut bildet sich Calciumhydrid[540]), auf das wir später noch zu sprechen kommen werden[541]). Fluor reagiert schon bei gewöhnlicher Temperatur heftig, Chlor erst bei 400°, Brom bei dunkler Rotglut und Jod erst bei einer über dem Schmelzpunkte des Metalls liegenden Temperatur; die Einwirkung der Halogene vollzieht sich stets unter Feuererscheinung. Im Sauerstoffstrome auf 300° erhitzt, verbrennt Calcium mit hellem Lichte und unter einer derartigen Wärmeentwicklung, daß der sich bildende Kalk zum Teil schmilzt und sich verflüchtigt. An der Luft verbrennt es unter Bildung von glänzenden und stark leuchtenden Funken zu einem Gemenge von Calciumoxyd und -nitrid[542]). Schwefel bildet unterhalb 400° ein weißes Sulfid, das durch Salzsäure unter Bildung von Schwefelwasserstoff, ohne daß sich eine Spur von Schwefel abscheidet, zerlegt wird. In Phosphordampf verbrennt das Calcium unter lebhaftem Erglühen zu einem mit Wasser selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff bildenden Produkte[543]). Auch mit den anderen Metalloïden und mit den meisten Metallen vereinigt sich Calcium zu Verbindungen oder Legierungen. Mit Quecksilber bildet es ein Amalgam[544]).

Mit Säuren und ihren Anhydriden reagiert das Metall lebhaft; besonders interessant ist sein Verhalten gegen Kohlendioxyd, das in zweierlei Weise einzuwirken vermag. Erhitzt man Calcium allmählich in diesem Gase, so tritt langsam eine Reaktion ein; das Metall bedeckt sich mit Kohle, Calciumoxyd und wenig Calciumcarbid; es ist auch nach einstündigem Erhitzen noch nicht vollständig angegriffen und entwickelt in diesem Zustande, mit Wasser zusammengebracht, ein Gasgemisch, das reich an Wasserstoff ist und daneben etwas Kohlenoxyd und Acetylen enthält. Wird das Metall aber im Kohlendioxydstrome rasch erhitzt, so absorbiert es das Gas vollständig. Beim Erhitzen im Ammoniakgase liefert Calcium ein Gemenge von Nitrid und Hydrid, aber mit flüssigem Ammoniak verbindet es sich bei —60° zu einem festen Produkte[545]), dem Calciumammonium[546]). Dampfförmiges Borbromid wird von dem Metall bei dunkler Rotglut zersetzt, indem sich Calciumborid bildet und ein alle Eigenschaften von Bor zeigendes Pulver entsteht. In ähnlicher

Weise wirkt Bornitrid unter Bildung von Calciumnitrid und amorphem Bor ein. Kohlenwasserstoffe schließlich wie Methan, Aethylen und Acetylen werden durch Calcium bei dunkler Rotglut zersetzt, indem sich amorpher Kohlenstoff, Calciumhydrid und -carbid bilden.

Aus der Fülle dieser Reaktionen greift Moissan nur einige wenige zur weiteren Bearbeitung heraus.

Die Beobachtung, daß Calcium sich anscheinend sehr leicht mit Stickstoff zu vereinigen vermag, führt zur Reindarstellung von Calciumnitrid[547], Ca_3N_2, einer Verbindung, die Maquenne[548]) früher durch Erhitzen von Calciumamalgam im Stickstoffstrome rein darzustellen vergeblich versucht hatte[549]).

In der Kälte wird metallisches Calcium durch trockenen und reinen Stickstoff nicht verändert; bei wenig erhöhter Temperatur tritt langsam, bei beginnender Rotglut stürmisch Reaktion ein, und das Metall verbrennt dann im Stickstoffstrome zu kleinen, durchscheinenden, gelbbraun gefärbten Kristallen des Nitrids, das bei ungefähr 1200° schmilzt und eine bemerkenswerte chemische Reaktionsfähigkeit besitzt. Es wird durch Wasserstoff beim Erhitzen in Ammoniak und Calciumhydrid zerlegt, reagiert mit Chlor und mit Brom schon in der Kälte sehr energisch, verbrennt beim Erhitzen an der Luft unter Feuererscheinung und wird durch verdünnte Säuren unter Bildung von Calcium- und Ammoniumsalzen zersetzt. Besonders charakteristisch und im Hinblick auf die Verwertung von Luftstickstoff bedeutungsvoll ist sein Verhalten gegen Wasser, mit dem es energisch unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung von Calciumhydroxyd reagiert.

„*Nous pensons que ce nouveau composé pourra, peut-être, s'obtenir industriellement le jour où l'on saura produire pratiquement la décomposition de la chaux vive au four électrique, de façon à en dégager le calcium, soit à l'état de liberté, soit sous forme d'alliage ou d'azoture: il sera facile de combiner le métal ensuite au gaz azote que l'industrie sait produire à très bas prix. Dès lors, la production de l'ammoniaque par l'azote atmosphérique se trouvera résolue.*

„*Cette question présente encore de grosses difficultés, mais son étude, selon nous, mérite d'être poursuivie.*"

Die Bildungswärme des wasserfreien Calciumoxyds hatte Julius Thomsen[550]) zu +131,5 Kalorien bestimmt. Moissan[551]),

der zum ersten Male über chemisch reines Calcium gebietet, stellt über diese wichtige Frage neue Versuche an und ermittelt für die Reaktion: $Ca + 2H_2O = H_2 + CaO_2H_2$ (fest, gesättigt) den Wert 94,10 Kalorien, woraus sich die Bildungswärme des wasserfreien Kalks zu +145 Kalorien berechnet. Dieser Wert ist höher als der für die Bildung von Natrium-, Kalium- und Lithiumoxyd ermittelte; tatsächlich werden denn auch, wie das sofort angestellte Experiment beweist, die Alkalimetalle aus ihren Oxyden durch Calcium verdrängt.

Das nähere Studium der Einwirkung von Phosphordampf auf metallisches Calcium führt zur Darstellung von Calciumphosphid, Ca_3P_2[552]), einer bisher völlig unbekannten interessanten Verbindung. Vigier[553]) hatte zwar schon nachgewiesen, daß Phosphor und Calcium sich unter Steinöl zusammenschmelzen lassen, aber das Produkt, das bis zu Moissans Zeiten zur Bereitung von Phosphorwasserstoff diente, war ein sauerstoffhaltiges Gemenge von Calcium und Phosphor, der sogen. Phosphorkalk, mit dessen Darstellung sich besonders P. Thénard[554]) beschäftigt hatte, und dessen Eigenschaften namentlich von H. Rose[555]) studiert worden waren. Moissan findet, daß Phosphor und Calcium sich im Vakuum bei Rotglut zu amorphem Phosphid vereinigen, und daß dieselbe Verbindung kristallisiert erhalten wird, wenn man ein Gemenge von Tricalciumphosphat und Kohle im elektrischen Ofen mit Strömen von 950 Amp. und 45 Volt erhitzt.

Das Phosphid ist rotbraun gefärbt, läßt sich erst im elektrischen Ofen schmelzen und zersetzt sich nur langsam bei sehr hohen Temperaturen im Vakuum. Besonders wichtig ist sein Verhalten zu Wasser. Das amorphe Produkt wird stürmisch, das kristallisierte langsamer unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff und Bildung von Calciumhydroxyd zerlegt. Wenn das Phosphid bei seiner Bereitung im elektrischen Ofen genügend hoch erhitzt worden ist, zeigt der Phosphorwasserstoff nicht die Eigentümlichkeit, selbstentzündlich zu sein. Moissans Phosphid unterscheidet sich hierdurch wesentlich von Thénards Phosphorkalk. Einige weniger hoch erhitzte Proben gaben neben Phosphorwasserstoff auch reinen Wasserstoff, und sehr hoch erhitzte Präparate lieferten auch etwas Acetylen. Im allgemeinen verläuft auch die Zersetzung von reinem Calcium-

phosphid in komplizierter Weise, da niemals die gesamte Menge des Phosphors als Phosphorwasserstoff wieder erhalten wird.

Im Jahre 1902 berichtet Moissan[556]) über die Eigenschaften des geschmolzenen Kalks; er hat die schon im Jahre 1893 begonnenen Versuche[557]) jetzt wieder aufgenommen und vervollständigt.

Reines, von Kieselsäure völlig freies Calciumoxyd kann im Knallgasgebläseofen von Sainte-Claire Deville und Debray[558]) nur dann in geringer Menge geschmolzen werden, wenn man Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnisse 2 : 1 mischt; man findet nach Beendigung des Versuchs eine wachsähnliche, von Kristallen umgebene Schmelze vor. Im elektrischen Ofen vollzieht sich die Schmelzung und Verdampfung von Kalk unter der Einwirkung eines Stromes von 300 Amp. und 50 bis 70 Volt. Ein Lichtbogen von 1000 Amp. bohrt in einen Kalkblock eine ovale Höhlung, in der Moissan 500 g Kalk auf einmal zum Schmelzen und Kochen bringt. Nach zehn Minuten finden sich in dem Deckel und auf den ungeschmolzenen Teilen des Kalkblocks durchsichtige Würfel oder Nadeln vor, die durch Sublimation entstanden sind. Das kristallisierte Calciumoxyd erweist sich als dimorph; die zuerst erhaltenen Kristalle sind ohne Einwirkung auf das polarisierte Licht und regulär; in Canadabalsam eingebettet zerfallen sie nach einigen Monaten in kleine durchsichtige Stücke, die ihrerseits nun stark doppelbrechend sind.

Im Anschlusse hieran untersucht Moissan das Verhalten einiger Grundstoffe gegen geschmolzenen Kalk. Kohlenstoff bildet zuerst Calciumcarbid, dann entweicht, wenn die Kohle aufgebraucht und Kalk im Überschusse vorhanden ist, kontinuierlich weiter Kohlenoxyd, und das bei dieser zweiten Reaktion sich bildende metallische Calcium verflüchtigt sich in Dampfform. Es ist interessant, daß die Bildung von Calciumcarbid nur bei der Temperatur des elektrischen Ofens erfolgt[559]); man kann ein Gemenge von Zuckerkohle und Ätzkalk im Verhältnis von Ca : 2 C in einem Quarzröhrchen mit Hilfe des Sauerstoff-Leuchtgas-Gebläses im Kalkofen[560]) auf die Schmelztemperatur des Platins erhitzen, ohne daß eine Spur von Calciumcarbid entsteht, andererseits ist, wie schon erwähnt wurde[561]), metallisches Calcium befähigt, sich schon bei dunkler Rotglut mit Kohlenstoff zu reinem Carbid zu vereinigen[562]).

Silicium wird durch geschmolzenen Kalk in wenigen Augen-

blicken oxydiert, und das entstehende Dioxyd bildet mit dem überschüssigem Kalk ein basisches Silikat. Wenn der Versuch nur kurze Zeit dauert, so findet man geschmolzene Kugeln von Silicium, die einen glänzenden und schön kristallinischen Bruch zeigen, vor. Bor wird in Calciumborat übergeführt; unterbricht man auch hier den Versuch vor Beendigung der Reaktion, so kann man neben Bor und einem basischen Calciumborat kleine schwarze Kristalle von Calciumborid, CaB_6, isolieren. Titan verschwindet rasch und vollständig in geschmolzenem Kalk, der eine kastanienbraune Farbe annimmt und teilweise in basisches Calciumtitanat übergeht. Chrom wird durch geschmolzenen Kalk leicht angegriffen; es bildet sich das schön kristallisierte Doppeloxyd Cr_2O_3, 4 CaO und bei Luftzutritt auch eine kleine Menge Chromat. Mangan wird zum größten Teile verflüchtigt, zum Teil auch zu Manganooxyd oxydiert. Eisen wird oxydiert, und der Kalk nimmt eine dunkle Farbe an. Nickel und Kobalt verhalten sich ebenso. Platin wird bei der Temperatur des Lichtbogens sehr schnell flüssig und beginnt in Mischung mit geschmolzenem Kalk zu sieden. Nach Beendigung des Versuches findet man kleine Tropfen von Platin auf den Kalkstücken und dem unteren Teile des Deckels; der Kalk hat eine rauchbraune Farbe angenommen, da der Dampf des Platins in ihn eingedrungen ist. In der rasch abgekühlten Masse erkennt man in der Mitte des geschmolzenen Kalkes kleine Kanäle, durch die das dampfförmige Platin entwichen ist: es geht also auch der geschmolzene Kalk vor dem Erstarren erst in den zähflüssigen Zustand über.

Die bemerkenswerte Reaktionsfähigkeit des metallischen Calciums bewog bald andere Forscher — wir haben hier besonders der glänzenden Untersuchung von Otto Ruff und Wilhelm Plato[563]) zu gedenken — dazu, Methoden auszuarbeiten, nach denen das reine Metall in ausgiebigem Maße auf wohlfeile und einfache Art dargestellt werden konnte, und schon nach kurzer Zeit war das bis dahin ziemlich kostspielige und schwer zu beschaffende Calcium als Handelsware in beliebigen Mengen zu beziehen.

Ein solches technisches Präparat, das ihm von den Elektrochemischen Werken Bitterfeld überlassen wurde, hat Moissan[564]) im Jahre 1904 sehr eingehend in physikalischer und

chemischer Hinsicht untersucht. Bei dieser Gelegenheit fand er, daß Calcium sich bis zu 2,5 % mit Quecksilber vereinigt. Das Amalgam, das ungefähr der Zusammensetzung $CaHg_8$ entspricht, kristallisiert aus überschüssigem Quecksilber aus, läßt sich aber von diesem durch Erhitzen im Vakuum nicht vollständig befreien. Es absorbiert bei gewöhnlicher Temperatur weder Stickstoff, noch Sauerstoff, wird durch Wasser langsam zersetzt und wirkt auf wässrige Lösungen wie Natriumamalgam. In gleicher Weise reagiert es auch auf organische Flüssigkeiten und ist daher besonders bei organisch-chemischen Arbeiten ein geeignetes Hilfsmittel, wenn neutrale oder nur schwach alkalische Lösungen mit reduzierenden Agentien behandelt werden sollen.

Untersuchungen über Metallhydride.

An Moissans grundlegende Studien über die chemischen Eigenschaften des von ihm zum ersten Male rein und kristallisiert erhaltenen metallischen Calciums schließen sich zunächst die wichtigen Untersuchungen über die Metallhydride[565]) an.

Daß Metalle Wasserstoff nicht allein adsorbieren, sondern sich auch chemisch mit ihm verbinden können, war schon lange bekannt. Es mag nur daran erinnert werden, daß Gay-Lussac und Thénard[566]) schon im Jahre 1811 die 63 Jahre später von Troost und Hautefeuille[567]) weiter verfolgte Beobachtung machten, nach der die Alkalimetalle sich beim Erhitzen mit Wasserstoff vereinigen, daß Wurtz[568]) im Jahre 1844 bei der Einwirkung von unterphosphoriger Säure auf Kupfersalzlösungen das Kupferhydrid entdeckte, daß Clemens Winkler[569]) 1891 in seinen ausgezeichneten Untersuchungen über die Reduktion von Metalloxyden durch Magnesium bei Gegenwart von Wasserstoff die Existenz einer Reihe von Metallhydriden nachwies, daß Guntz[570]) im Jahre 1896 Lithium und Wasserstoff zu Lithiumhydrid vereinigte, und daß Edwin J. Bartlett und William F. Rice[571]) ein Jahr später die Existenz von Silberhydrid wahrscheinlich machten, das sie bei der Einwirkung von unterphosphoriger Säure auf Silbersalzlösung gewannen.

Der erste Versuch, den Moissan[572]) mit dem reinen Calciummetall anstellt, führt zur Entdeckung des Calciumhydrids, CaH_2.

Die neue Verbindung bildet sich beim Erhitzen des Metalls oder seines Nitrids[573]) in Wasserstoff bei Rotglut und kann, wenn man nicht zu große Substanzmengen anwendet, leicht dadurch rein erhalten werden, daß man Calcium in einem Nickelschiffchen im Wasserstoffstrome erhitzt. Hauptbedingung für das Gelingen des Versuchs ist, daß der Wasserstoff absolut rein ist; enthält das Gas Stickstoff, so ist das Reaktionsprodukt graugelb gefärbt und mit Calciumnitrid verunreinigt, da es dann bei der Zersetzung mit Wasser Ammoniak liefert.

Reines Calciumhydrid ist weiß; es zeigt kristallinischen Bruch und besteht aus dünnen, durchsichtigen, mit sehr kleinen Kristallen bedeckten Blättchen; es zersetzt sich beim Erhitzen im Vakuum selbst bei 600° noch nicht und wird von keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel aufgenommen. Auch gegen chemische Agentien erweist sich das neue Hydrid sehr beständig; es wird von den Halogenen erst bei erhöhter Temperatur angegriffen, kann an der Luft erhitzt werden, ohne sein Aussehen zu verändern und wird selbst beim Erhitzen nicht durch Selen, Stickstoff, Bor oder Silicium zersetzt. Mit Wasser reagiert es aber lebhaft unter Bildung von Calciumhydroxyd und stürmischer Wasserstoffentwicklung; gegen sauerstoffreiche Verbindungen erweist es sich als starkes Reduktionsmittel.

In ähnlicher Weise erhält Moissan auch die Hydride der Alkalimetalle. Kaliumhydrid[574]), KH, entsteht beim Erhitzen von metallischem Kalium unter Wasserstoff bei 340° und bildet eine weiße Masse, die zu den am leichtesten veränderlichen Produkten gehört. Schon durch die Feuchtigkeit der Luft zersetzbar, wird es durch kaltes Wasser unter stürmischer Wasserstoffentwicklung zerlegt. Es fängt in trockenem Fluor, Chlor und Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur Feuer und reduziert Oxyde mit größter Leichtigkeit. — Natriumhydrid[575]), NaH, wird in gleicher Weise wie die neue Kaliumverbindung erhalten. Die Darstellung selbst wird indessen dadurch erschwert, daß Bildungs- und Zersetzungstemperatur des Hydrids nahe zusammenfallen. Moissan gewinnt das Hydrid in durchsichtigen, ebenfalls außerordentlich leicht veränderlichen Kristallen, die in ihren chemischen Eigenschaften mit dem Kaliumhydrid vollständig übereinstimmen. — Rubidiumhydrid, RbH, und Caesiumhydrid, CsH, stellt Moissan[576])

in derselben Weise wie Kaliumhydrid dar. Die Rubidiumverbindung wird in Form farbloser prismatischer Nadeln oder dicker, weißer und kristallinischer Schichten, das Caesiumhydrid in Gestalt farbloser, mehr abgeplatteter, glänzender Kristalle gewonnen. In ihrem chemischen Verhalten gleichen diese neuen Verbindungen durchaus den Hydriden von Kalium und Natrium.

„*L'existence de ces combinaisons nouvelles démontre donc que les métaux alcalins aussi bien que les métaux alcalino-terreux peuvent, par union directe, se combiner à l'hydrogène pour donner des hydrures parfaitement cristallisés, décomposables par l'eau, et plus ou moins dissociables par simple élévation de température. Ils forment une nouvelle série de composés curieux possédant des propriétés importantes qui peuvent intéresser les physiciens et les chimistes. Il est bien certain, par exemple, que, dans les phénomènes d'électrolyse des sels métalliques, ces composés peuvent se produire au pôle — et compliquer souvent les réactions.*"

Mit Hilfe dieser Hydride lassen sich wichtige Synthesen, die der Ameisensäure[577]), der Oxalsäure[578]), von gesättigten Kohlenwasserstoffen[579]), von Alkali- und Erdalkalihydrosulfiten[580]) und von Acetylenmetallcarbiden und Carbiden[581]), bewerkstelligen.

Moissan[582]) leitet über die mit großer Sorgfalt bereiteten Hydride der Alkalimetalle, die unter Wasserstoff erkaltet sind, einen raschen Strom von reinem, durch Calciumchlorid getrocknetem Kohlendioxyd. Bei Temperaturen von — 80° bis + 15° ist keine Einwirkung zu konstatieren; die Reaktion beginnt erst bei gewöhnlicher Temperatur und führt unter Braun- bis Schwarzfärbung der Masse zur Bildung von Formiat. Erhitzt man die Hydride im Kohlendioxydstrome rasch auf 450°, so entsteht eine schwarze, Formiat nicht mehr enthaltende Masse. Andererseits lassen sich die Salze der Ameisensäure erhalten, wenn die Hydride mit Kohlendioxyd im geschlossenen Rohre auf 225° erhitzt werden. Der Ausfall dieser Versuche legte die Vermutung nahe, daß das mit Calciumchlorid getrocknete Kohlendioxyd nicht völlig wasserfrei gewesen war. Moissan wiederholt sie daher und läßt im Hinblick auf die interessanten Reaktionen, die er bei der Einwirkung von Fluor auf Glas unter verschiedenen Bedingungen beobachtet hatte[583]), absolut trockenes Kohlendioxyd[584]) auf Hydride einwirken, und wieder zeigt es sich, wie sehr Spuren von Wasserdampf chemische Reaktionen zu beeinflussen vermögen. Absolut

trockenes Kohlendioxyd reagiert auf kein Hydrid bei gewöhnlicher Temperatur; vor + 54° ist keine Einwirkung zu beobachten. Und nun der Gegenversuch: eine Spur Wasser — es ist wirklich nur eine Spur, denn es genügt der von einer geringen Menge Eis bei — 85° entwickelte Wasserdampf! — verleiht dem Kohlendioxyd in seinem Verhalten gegen die Hydride eine ganz andere Reaktionsfähigkeit, denn die Bildung von Formiat tritt unter diesen Bedingungen bei Temperaturen zwischen — 85° und + 54° sofort ein.

Noch einmal nimmt Moissan[585]) später diese Versuche wieder auf. Er läßt auf Kalium- oder Natriumhydrid bei höheren Temperaturen trockenes Kohlendioxyd einwirken und kommt so zu einer neuen Synthese der Oxalsäure. Bei +80° reagiert das Gas nämlich mit den genannten Hydriden unter starker Wärmeentwicklung und Bildung eines dunkel gefärbten Produktes, das aus einem Gemenge von Formiat und Oxalat besteht.

Auch Kohlenoxyd[586]) wirkt, allerdings bedeutend langsamer als Kohlendioxyd, auf Hydride ein. Man verfährt bei diesem Versuch am besten so, daß man das Alkalimetall in einem Gemische von 1 Volumen Wasserstoff und 2 Volumina Kohlenoxyd vorsichtig erhitzt. Die Reaktion führt unter Abscheidung von Kohlenstoff zur Bildung von Formiat.

Gleichfalls neu und interessant ist auch folgende Umsetzung. Wenn die Hydride mit Alkylhalogeniden im Rohre auf 180° bis 200° erhitzt werden, so vereinigt sich das Halogen mit dem Alkalimetall und der Wasserstoff tritt mit dem Alkylreste zu einem gesättigten Kohlenwasserstoffe zusammen. So hat Moissan[587]) aus Kaliumhydrid und Methyljodid oder Methylchlorid und Aethyljodid reines Methan und Aethan gewonnen.

Bekanntlich hatte Schönbein[588]) beobachtet, daß man durch Einstellen eines Zinkstreifens in die wässrige Lösung von Schwefeldioxyd eine gelbrot gefärbte Flüssigkeit erhält, die Indigolösung und Lakmustinktur rasch entfärbt. In dieser Flüssigkeit ist, wie Schützenberger[589]) lehrte, eine besonders leicht zersetzliche Säure des Schwefels, die hydroschweflige Säure, enthalten. Schützenberger stellte deren Natriumsalz durch Einwirkung von Zink auf Natriumsulfitlösung dar und erteilte ihm die Formel $NaHSO_2$ zu. August Bernthsen[590]) stellte schon im Jahre 1880 fest, daß diese Formel nicht den

tatsächlichen Verhältnissen entsprechen könne, und bewies, nachdem Schützenberger[591]), Maurice Prud'homme[592]) und J. Grossmann[593]) erneut für Schützenbergers Auffassung eingetreten waren, im Jahre 1900 gemeinschaftlich mit M. Bazlen[594]) durch Reindarstellung von Natriumhydrosulfit, daß die von ihm schon 1881[595]) aufgestellte Formel $Na_2S_2O_4$ zu Recht besteht. Diese Bernthsensche Formel hat Moissan[596]) durch eine elegante Synthese der Hydrosulfite zwei Jahre später vollkommen bestätigt: die Metallhydride reagieren mit Schwefeldioxyd unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung der entsprechenden Hydrosulfite.

Wasserfreies Kaliumhydrosulfit, $K_2S_2O_4$, entsteht beim Überleiten von Schwefeldioxyd, das mit dem gleichen Volumen Wasserstoff verdünnt ist, über Kaliumhydrid bei gewöhnlichem oder vermindertem Druck. Die Bildung der neuen Verbindung vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur unter geringer Wärmeentwicklung, aber ohne Feuererscheinung und nur sehr langsam; der Versuch ist erst nach 50 bis 60 Stunden beendet. So entsteht eine weiße Masse, die, unter Luftabschluß aus Wasser umkristallisiert, in feinen, durchsichtigen Nadeln oder in kleinen sternförmig gruppierten Kristallen erhalten wird. Auf Natriumhydrid wirkt Schwefeldioxyd viel heftiger ein; man darf nicht versäumen, das Gas mit Wasserstoff zu verdünnen, da sonst immer eine größere Menge von Sulfat und Sulfid als Nebenprodukt entsteht. Natriumhydrosulfit kristallisiert aus wenig Wasser in schönen Prismen oder in büschelförmig vereinigten Nadeln und besitzt die Zusammensetzung $Na_2S_2O_4, 2\,H_2O$. Die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Lithium- und Calciumhydrid sowie auf das von Henri Gautier[597]) dargestellte Strontiumhydrid verläuft in ähnlicher Weise.

Bei der Bereitung des Kaliumsalzes hat Moissan auch das Volumen des entweichenden Wasserstoffs gemessen und konstatiert, daß die Bildung der Hydrosulfite sich nach der einfachen Gleichung:

$$S_2O_4 + 2\,HK = K_2S_2O_4 + H_2$$

vollzieht. Alle Salze sind in Wasser löslich; die Lösungen reduzieren Kupfersalze, Mercurichlorid, Silbernitrat, Gold- und Platinsalze; sie entfärben Indigolösung und Lakmustinktur; sie reduzieren

Kaliumpermanganat vollständig. Sie zeigen also vollkommen die Eigenschaften, die den Hydrosulfiten zukommen.

In wie einfacher Weise man von den Metallhydriden zu Carbiden gelangen kann, hat Moissan[598]) im Jahre 1903 gezeigt. Aethylen und Methan sind selbst bei 100° ohne Wirkung auf die Hydride, aber Acetylen setzt sich mit ihnen unter Wasserstoffentwicklung zu Acetylenverbindungen von der Zusammensetzung Me_2C_2, C_2H_2 um, die beim Erhitzen in Vakuum Acetylen abspalten und Carbide liefern. Auch diese Einwirkung von Acetylen auf Hydride wird durch Spuren von Feuchtigkeit beeinflußt: das absolut trockene Gas reagiert z. B. mit Kaliumhydrid erst bei +42° unter Feuererscheinung und Abscheidung von Kohlenstoff; enthält das Acetylen aber eine Spur Wasser, dann kann sich die Reaktion:

$$2\,KH + 2\,C_2H_2 = K_2C_2,\ C_2H_2 + H_2$$

schon bei gewöhnlicher Temperatur vollziehen.

Auch trockenes Cyan[599]) endlich reagiert mit den Alkalimetallhydriden bei gewöhnlicher Temperatur energisch und zwar unter Bildung von Cyanwasserstoff und Alkalicyanid.

Und nun noch eine bemerkenswerte Tatsache[600]): die Hydride von Kalium, Natrium, Rubidium und Caesium leiten in einer 5 cm langen homogenen Schicht den Strom ebensowenig wie geschmolzenes Lithium oder Calciumhydrid.

„*Ces expériences conduisent à cette conclusion: que l'hydrogène n'est pas comparable aux métaux, et que les hydrures métalliques ne peuvent être assimilés à des alliages définis dont ils n'ont ni l'aspect ni les propriétés. Du reste, la liquéfaction de l'hydrogène, par M. Dewar, a établi que ce corps se rapproche plutôt de l'oxygène ou de l'azote que du mercure, du cœsium ou du gallium. De plus, cet hydrogène liquéfié, de même que les hydrures métalliques, ne conduit pas le courant électrique. M. Dewar l'a établi d'une façon très nette.*

„*Dans les combinaisons dont nous venons de parler, l'hydrogène s'éloigne beaucoup des métaux et se rapproche nettement des métalloïdes*“.

In einem auf dem fünften internationalen Kongreß für angewandte Chemie zu Berlin gehaltenen Vortrage hat Moissan[601]) persönlich die bedeutsamsten und wichtigsten Resultate

seiner Untersuchungen über die Metallhydride zusammenfassend geschildert. Wir haben im vorstehenden darzulegen versucht, wie viel wir ihm auch auf diesem Gebiete verdanken!

Untersuchungen über das Ammonium.

Außer den Untersuchungen über die Metallhydride schließt sich noch eine zweite größere Reihe von Arbeiten an die Studien über das metallische Calcium an: die Darstellung von Metallammoniumverbindungen und die, allerdings erfolglosen, Versuche zur Isolierung des Ammoniums selbst[602]). Zu diesen Arbeiten wurde Moissan durch das interessante Verhalten des Calciums gegen Ammoniak bei verschiedenen Temperaturen geführt.

Wenn metallisches Calcium im Ammoniakstrom auf dunkle Rotglut erhitzt wird, verbrennt es zu einem Gemenge von Nitrid und Hydrid; bei + 15° absorbiert das Metall trockenes Ammoniak unter Temperaturerhöhung; in der Kälte scheint gasförmiges Ammoniak auf kristallisiertes Calcium ohne Wirkung zu sein, im verflüssigten Zustande aber verbindet sich Ammoniak bei — 40° mit dem Metall zu einer festen Substanz, und bei — 50° bildet sich eine intensiv blau gefärbte Lösung mit braunrotem Reflex. Diese letztgenannte Tatsache deutete darauf hin, daß man es hier mit derselben Erscheinung zu tun hatte, wie sie von Weyl[603]), Seely[604]) und Kern[605]) bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Kalium und Natrium beobachtet worden war. Daß dem wirklich so ist, zeigt ein sofort angestellter Vergleich und die Entdeckung, daß auch Lithium, Caesium und Rubidium mit flüssigem Ammoniak in derselben Weise zu reagieren imstande sind. Wie Weyl hat Moissan die so entstehenden Flüssigkeiten als Verbindungen, als Beispiele von einem substituierten Ammonium, betrachtet. Es mag daran erinnert werden, daß schon Seely die blau gefärbten, aus den Alkalimetallen und flüssigem Ammoniak gebildeten Flüssigkeiten als einfache Lösungen der Metalle in Ammoniak aufgefaßt hat.

Die Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf die genannten Metalle vollzieht sich bei verschiedenen Temperaturen, die Moissan, um die Metallammoniumverbindungen rein zu er-

halten, genau bestimmt. Es zeigt sich[606]), daß Calcium bei + 20° ohne Verflüssigung, Lithium bei + 70°, Kalium bei — 2° und Natrium bei — 20°, letztere drei unter Verflüssigung, von Ammoniak angegriffen werden; auf Caesium bezw. Rubidium[607]) wirkt das Gas unter normalem Druck bei + 40°, bezw. — 3° ein. Diese Temperaturen bezeichnen die obersten Grenzen, bei denen Ammoniakgas noch mit den einzelnen Metallen reagiert, und damit gleichzeitig die Zersetzungstemperatur der Metallammoniumverbindungen im Ammoniakstrome. Bei — 80° reagiert festes Ammoniak mit keinem der genannten Metalle; sobald aber Temperaturerhöhung und Verflüssigung eintritt, findet die Bildung der Metallammoniumverbindung statt und schreitet mit der bei der Reaktion sich entwickelnden Wärme fort.

Calciumammonium[608]), $Ca(NH_3)_4$, wird am besten dadurch erhalten, daß man Ammoniak bei einer Temperatur von + 15° über metallisches Calcium leitet. Das tiefbraunrot gefärbte Produkt fängt an der Luft Feuer, — diese Reaktion läßt sich zu einem ganz wundervollen Vorlesungsversuch benutzen, den anzustellen man nicht versäumen sollte! — nimmt, wenn es mit flüssigem Ammoniak in Berührung kommt, die Form einer Paste an und ist in dem verflüssigten Gase nur sehr wenig löslich, denn die sich bildende fahlblau gefärbte Flüssigkeit enthält nur Spuren von Calcium. Es zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach, sowohl allein als auch bei Gegenwart von flüssigem Ammoniak, unter Bildung durchsichtiger Kristalle von Calciumamid $Ca(NH_2)_2$.

Lithiumammonium[609]) — Moissan bemerkt übrigens am Schlusse seiner Abhandlung noch, daß Guntz nach brieflicher Mitteilung an ihn zu gleicher Zeit Calcium- und Lithiumammonium dargestellt habe — kann sehr leicht dadurch gewonnen werden, daß man Ammoniakgas über metallisches Lithium leitet und das Rohr, in dem die Einwirkung vor sich geht, schnell auf 70° erhitzt, sowie die Absorption beendet ist; dann entweicht das überschüssige Ammoniak, und Lithiumammonium, $LiNH_3$, hinterbleibt als fester, braunrot gefärbter Körper, der an der Luft Feuer fängt und durch Wasser unter Bildung von Lithiumhydroxyd und wässrigem Ammoniak und unter Entwicklung von Wasserstoff zersetzt wird. Das neue Produkt ist in flüs-

sigem Ammoniak ziemlich leicht löslich und verwandelt sich dabei bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei schwachem Erwärmen auf 65° bis 80° schneller in Lithiumamid, $LiNH_2$, das glänzende, durchsichtige Kristalle bildet und durch Wasser leicht zersetzt wird. Wird das feste Lithiumammonium im Vakuum auf 50° bis 60° erhitzt, so entwickelt sich Ammoniak, und kristallisiertes Lithium bleibt zurück; andererseits zersetzt sich das Produkt in ein Gemenge von Metall und Amid, wenn es in einem Glasgefäße langsam niederen Drucken unterworfen wird.

Auch die bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Lithium entstehende Flüssigkeit hat Moissan eingehend untersucht. Er findet, daß die dunkelblau gefärbte Lösung bei allmählich erfolgender Temperaturerhöhung immer dicker wird und eine braunrote Färbung annimmt; nach dem Verlaufe von vierundzwanzig Stunden ist die Zusammensetzung der Masse konstant, sie entspricht dann der Formel $Li(NH_3)_3$.

Im Gegensatze zu Kalium, Natrium und Calcium vermag Lithium auch mit einer organischen Base, dem Methylamin, eine interessante Verbindung, das Lithiummonomethylammonium, zu bilden[610]. Trifft reines Methylamin bei einer Temperatur von —20° mit Lithiumfäden zusammen, so verschwindet das Metall, und nach kurzer Zeit bildet sich eine klare dunkelblau gefärbte Flüssigkeit, die, auf Zimmertemperatur erwärmt, ungefähr der Zusammensetzung $Li(CH_3NH_2)_3$ entspricht und sich im Vakuum von dem Überschusse der Base befreien läßt. So entsteht eine feste, dunkelblau gefärbte Substanz, das Lithiummonomethylammonium, $Li(CH_3NH_2)$, das, bei gewöhnlicher Temperatur beständig, sich im Vakuum oder beim Erwärmen in Methylamin und glänzendes, schön kristallisiertes metallisches Lithium zersetzt. Diese organische Ammoniumverbindung reagiert sehr heftig mit Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Äthyljodid, wird durch kaltes Wasser rasch in Methylamin und Lithiumhydroxyd unter Entwicklung von Wasserstoff zerlegt und löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in einem Gemische von Methylamin und Äther zu einer ziemlich beständigen dunkelblau gefärbten Lösung, die sich jedoch auf Zusatz von überschüssigem Äther unter Entfärbung und Abscheidung eines grau gefärbten Niederschlags zersetzt.

Caesiumammonium[611], $CsNH_3$, durch Einwirkung von

trockenem Ammoniak auf das Metall bei höchstens 40° gewonnen, ist ähnlich wie Messing gefärbt, kristallinisch und verbrennt an der Luft mit hell leuchtender Flamme. Es löst sich in flüssigem Ammoniak zu einer blau gefärbten, braunrot reflektierenden Flüssigkeit, die sich auch bildet, wenn Caesium selbst mit dem verflüssigten Gase in Berührung kommt, und die im Vakuum oder bei erhöhter Temperatur schließlich vollständig in Ammoniak und kleine glänzende Kristalle von Caesium zerfällt. Auch Rubidiumammonium, $RbNH_3$, bei —3° aus dem Metall und Ammoniak entstanden, erweist sich in dem verflüssigten Gase sehr löslich; die Flüssigkeit hinterläßt mattweißes, silberähnliches, aus kleinen, aber sehr schön ausgebildeten Prismen bestehendes Metall.

Von hervorragendem Interesse ist die Einwirkung von Acetylen auf die Metallammoniumverbindungen. Moissan ist ja durch diese Reaktion, wie wir bereits erwähnt haben[612]), zu einer Synthese der Carbide gelangt.

Wenn man auf das aus flüssigem Ammoniak und Natriumdraht bei tiefen Temperaturen gebildete Natriumammonium Acetylen einwirken läßt[613]), dann entweicht Aethylen, und es bildet sich nach der einfachen Gleichung:

$$3\,C_2H_2 + 2\,NaNH_3 = C_2Na_2,\ C_2H_2 + 2\,NH_3 + C_2H_4$$

Natriumcarbidacetylen, eine in rhombischen, hygroskopischen Blättchen kristallisierende Verbindung, die in Chlorgas oder Bromdampf bei gewöhnlicher Temperatur verbrennt und sich beim Erhitzen in Acetylen und Natriumcarbid zersetzt.

Die Einwirkung von Acetylen auf Kalium-, Caesium- und Rubidiumammonium verläuft analog; Kaliumcarbidacetylen[614]) K_2C_2, C_2H_2, stellt borsäureähnliche, rhombische Blättchen dar, die sich in Berührung mit Chlor entzünden und sich mit Schwefeldioxyd schon in der Kälte unter Erglühen verbinden. Caesiumcarbidacetylen[615]), Cs_2C_2, C_2H_2, bildet eine perlmutterglänzende, durchsichtige Kristallmasse, die ohne Zersetzung schmilzt, bei gewöhnlicher Temperatur in Fluor und Chlor, in Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff Feuer fängt, außerordentlich starke reduzierende Eigenschaften besitzt und mit amorphem Silicium bei etwa 400° reagiert. Rubidiumcarbidacetylen[616]), Rb_2C_2, C_2H_2, schmilzt unter Zersetzung, stellt sehr hygroskopische, durch-

sichtige Kristalle dar, zeigt ebenfalls sehr starke reduzierende Eigenschaften, reagiert aber mit amorphem Silicium schwieriger.

Bei Lithium- und Calciumammonium tritt noch eine neue Reaktion hinzu[617]). Die entstehenden Acetylenverbindungen binden nämlich noch Ammoniak, und dabei entstehen Metallcarbidammoniakacetylenverbindungen von der Zusammensetzung Li_2C_2, C_2H_2, $(NH_3)_2$, bezw. CaC_2, C_2H_2, $(NH_3)_4$ in Form von außerordentlich leicht zersetzbaren Kristallen.

Wie Moissan mit Hilfe aller dieser neuen Verbindungen zu den entsprechenden reinen Carbiden gelangen konnte, haben wir bereits geschildert[618]).

Auch ein Metalloïd, der Schwefel[619]), erweist sich flüssigem Ammoniak gegenüber reaktionsfähig. Zuerst, bei -38^0, wirkt der sogen. unlösliche, bei $-15{,}5^0$ der prismatische und bei $-11{,}5^0$ der oktaëdrische Schwefel auf das verflüssigte Gas ein, und die quantitative Verfolgung dieser Erscheinungen lehrt, daß flüssiges Ammoniak im geschlossenen Rohre bei $+20^0$ ungefähr $30^0/_0$ Schwefel aufzulösen vermag. Es findet dabei jedoch nicht nur einfache Auflösung, sondern auch gleichzeitig Bildung einer Verbindung, des Sulfammoniums $(NH_3)_nS$, statt, das vom Überschusse des flüssigen Ammoniaks mit roter Farbe aufgenommen wird. Zwischen 0^0 und 20^0 entspricht der Schwefelgehalt der rot gefärbten Lösung der Formel $(NH_3)_2S$, $2\,NH_3$, bei -23^0 der Formel $(NH_3)_2S$, NH_3. Sulfammonium ist nur bei niedriger Temperatur und unter starkem Drucke beständig und bei Atmosphärendruck und gewöhnlicher Temperatur bereits vollkommen dissoziiert. Mit seiner Lösung in flüssigem Ammoniak lassen sich chemische Umsetzungen bewerkstelligen, von denen die folgenden als besonders charakteristisch erwähnt werden mögen. Quecksilber liefert eine kristallinische Verbindung, die sich unter Bildung von schwarzem Quecksilbersulfid zersetzt. — Bei der Einwirkung von überschüssigem Calciumammonium bildet sich das in flüssigem Ammoniak unlösliche Calciumsulfid; wenn aber Sulfammonium im Überschusse vorhanden ist, entsteht ein Calciumpersulfid, das sich mit überschüssigem Ammoniak zu verbinden vermag. Wasserfreies Calciumoxyd gibt mit Sulfammonium neben einer leicht zersetzlichen festen Substanz rotgefärbte Kristalle. — Zinkoxyd liefert eine zerfließliche orangegelb gefärbte kristallinische Masse, wasserfreies

Manganochlorid bildet eine gelb gefärbte, kristallinische Verbindung, und Bleichlorid endlich wird in gelb gefärbte Kristalle verwandelt, die sich unter Schwärzung zersetzen.

Nach diesen Vorarbeiten wendet sich Moissan der Lösung eines neuen Problems zu.

Man weiß, daß zahlreiche Forscher von der Zeit ab, da Humphry Davy zuerst die Alkalimetalle darzustellen gelehrt hatte, sich eifrig damit beschäftigt hatten, das „Radikal der Ammoniumsalze“ zu isolieren. Alle Versuche, das Ammonium aus seinen Verbindungen abzuscheiden, waren ergebnislos verlaufen, stets war an Stelle des Radikals NH_4 ein Gemenge von Ammoniak und Wasserstoff erhalten worden. Immerhin beruhte aber die Annahme von der Existenzmöglichkeit des Ammoniums nicht allein auf rein theoretischen Spekulationen; Berzelius und Pontin[620]) sowie Seebeck[621]) hatten gleichzeitig durch Elektrolyse von Ammoniak, bezw. Ammoniumkarbonat unter Anwendung einer Quecksilberanode „Ammoniumamalgam“ dargestellt, ein Produkt, das kurze Zeit danach Humphry Davy[622]) auch auf rein chemischem Wege, nämlich bei der Einwirkung von Kalium-, Natrium- oder Baryumamalgam auf feuchte Ammoniumsalze oder auf konzentriertes wässriges Ammoniak gewann. Das interessante „Ammoniumamalgam“ ist in der Folgezeit vielfach untersucht worden — wir wollen nur an die vortrefflichen Arbeiten von Landolt[623]), Leblanc[624]), Pocklington[625]) und Alfred Coehn[626]) erinnern —, und es konnte mit großer Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden, daß das Amalgam primär wirklich gebildet wird, aber schnell in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff zerfällt.

Die Frage, ob das Ammonium — analog den Alkalimetallen — im freien Zustande existieren kann, hatte in neuester Zeit besonders Otto Ruff[627]) zu beantworten gesucht. Er hatte eine konzentrierte Lösung von Kaliumjodid in flüssigem Ammoniak mittels eines Stromes von 110 Volt und 0,4 bis 0,7 Amp. elektrolysiert und am negativen Pole die Bildung von Kalium und am positiven Pole die Abscheidung von Jod beobachtet. Als der Versuch mit einer gesättigten Lösung von Ammoniumjodid in flüssigem Ammoniak wiederholt wurde, entwickelte sich, selbst bei einer Temperatur von — 95° und selbst unter einem Drucke von etwa 60 Atmosphären, an der Kathode nur Wasserstoff,

ohne daß eine Blaufärbung von etwa gebildetem Ammonium eintrat, und an der Anode schied sich Jod in großen Massen aus. Ruff zog daher aus seinen Experimenten folgenden Schluß: „Will man das Ammonium nach diesen Versuchen nicht als rein abstrakten Begriff gebrauchen, so scheint es mir angebracht, der Auffassung, als sei es ein wirkliches Analogon der Alkalimetalle, d. h. NH_4, entgegenzutreten und es vielmehr den leicht dissozierenden Alkaliammoniumverbindungen $K.NH_3$, $Na.NH_3$, $Li.NH_3$ als Wasserstoffammonium $H.NH_3$ an die Seite zu stellen. Durch diese Beziehung zum Wasserstoff wird die Nichtexistenzfähigkeit des Ammoniums bei höheren Temperaturen leicht erklärlich und sein Existenzgebiet wäre nicht allzuweit von dem kritischen Punkt des Wasserstoffs zu suchen; die Eigenschaften des Ammoniumamalgams lassen sich mit dieser nur etwas modifizierten Auffassung ebenso gut wie mit der früheren unschwer in Einklang bringen.“

Wie wir aus einer kurze Zeit nach dieser Mitteilung Ruffs erfolgenden Veröffentlichung Moissans erfahren, hat sich Moissan zu gleicher Zeit mit gleichen Versuchen beschäftigt[628]).

Er hat gefunden, daß Ammoniumjodid in flüssigem Ammoniak bei —50° leicht, Ammoniumbromid noch ziemlich leicht, Ammoniumchlorid schwer und Ammoniumfluorid nicht löslich ist, und er hat die von C. Frenzel[629]) zuerst beobachtete Tatsache bestätigt, daß die Leitfähigkeit des flüssigen Ammoniaks mit der Reinheit des Präparates abnimmt. Ein Strom von 30 Amp. und 115 Volt vermag flüssiges Ammoniak nicht zu zerlegen, geht aber mit Leichtigkeit hindurch, wenn die Flüssigkeit Ammoniumchlorid gelöst enthält; in diesem Falle entwickelt sich an der Anode Chlor, das bei der tiefen Temperatur nicht mehr auf Ammoniak einwirkt, und am negativen Pole bildet sich reiner Wasserstoff. Die experimentellen Befunde Moissans stimmen also vollkommen mit denen von Ruff überein. Auch eine zweite Reaktion[630]), die Einwirkung von Ammoniumchlorid auf Calciumammonium oder Lithiumammonium führt, nicht zum Ziele; selbst bei —80° bildet sich nicht Ammonium, sondern es tritt Zerlegung in Ammoniak und Wasserstoff ein.

Nunmehr versucht Moissan, dem Problem auf ganz neuen Wegen näher zu kommen. Er[631]) läßt flüssigen Schwefelwasser-

stoff auf Lithium- und Calciumammonium einwirken und findet, daß bei Temperaturen von —75° bis —70° nur Bildung der entsprechenden Metallsulfide und von Ammoniak und Wasserstoff stattfindet. Bei Gegenwart von Wasserstoff scheint also das Ammonium bei —73° nicht existenzfähig zu sein. Leider läßt sich diese interessante Reaktion nicht bei tieferen Temperaturen als bei —75° studieren, da dann das Ammoniak bereits in den festen Zustand übergeht.

Das oben erwähnte Ammoniumamalgam erhält Moissan[632]) rein und als beständiges Produkt bei der Einwirkung von Ammoniumjodid auf Natriumamalgam bei Gegenwart von flüssigem Ammoniak. Das Reaktionsprodukt bildet eine bei —39° beständige, metallisch aussehende Masse, die sich mit der Erhöhung der Temperatur nach und nach zersetzt und bei —15° das 25- bis 30fache ihres ursprünglichen Volumens einnimmt. Als Zersetzungsprodukte lassen sich quantitativ zwei Volumina Ammoniak auf ein Volumen Wasserstoff nachweisen, woraus man wohl den Schluß ziehen könnte, daß das Radikal Ammonium in der Tat als solches existenzfähig sei. Aber Moissan, der durch Enttäuschungen objektiv zu denken gelernt hat, und der keine voreiligen Schlüsse aus seinen Experimentaluntersuchungen zieht, kann an diese Möglichkeit nicht glauben; seiner Ansicht nach rühren die Gase von der Zersetzung eines zunächst gebildeten Ammoniumhydrids her.

Vom 18. November 1901, an dem er diese Resultate der Académie des Sciences vorlegte, bis zu seinem Ende hat Moissan keine weitere Mitteilung über die Isolierung des Ammoniums gebracht. Nach seinem Tode hat, am 15. April des Jahres 1907, die Académie des Sciences auf Wunsch der Hinterbliebenen ein versiegeltes Schreiben eröffnet, das Moissan am 5. November 1906 hinterlegt hatte. In diesem Schriftstück hat der Meister mit wenigen Worten seine letzten dem ungelösten Problem gewidmeten Versuche skizziert[633]). Er schildert, wie man das Ammoniumamalgam nicht allein durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Ammoniumsalze, sondern auch durch Elektrolyse eines feuchten Ammoniumsalzes unter Anwendung einer Quecksilberkathode gewinnen kann; er beweist, daß die für die Bildung des Ammoniumamalgams aufgestellte Gleichung:

$$NaHg + NH_4Cl = NaCl + (NH_4)Hg$$

unmöglich richtig sein kann, da sich auch das Natrium an der Reaktion beteiligt; er zeigt schließlich, wie man durch Elektrolyse von Quecksilberjodid an der Kathode eine merkwürdige, aus blau gefärbten Fäden bestehende Masse erhalten kann, die sich bei der Unterbrechung des Stroms sofort unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung einer grauen Wolke von Quecksilber zersetzt und in Quecksiber löslich ist.

Das Schicksal hat es nicht gewollt, daß Moissan diese Versuche zu einem glücklichen Ende führen konnte!

Untersuchungen über das Siliciumhydrid Si_2H_6 und über Silicium.

Die weitere Verfolgung seiner Studien über Silicide[634]) führt Moissan zu neuen schönen Entdeckungen[635]). In Gemeinschaft mit S. Smiles[636]) versucht er, reines Magnesiumsilicid darzustellen, erhält aber — wie vor ihm auf anderen Wegen auch Martius[637]), Wöhler[638]), Geuther[639]), Ludwig Gattermann[640]), Mermet[641]), H. N. Warren[642]) und Clemens Winkler[643]) — beim Erhitzen der berechneten Mengen von Magnesium und Silicium auf Rotglut keine einheitliche chemische Verbindung, sondern ein Gemenge mehrerer Silicide, dessen Zusammensetzung ungefähr der Formel Mg_2Si entspricht.

Man wußte schon seit langer Zeit, daß das aus Magnesiumsiliciden durch verdünnte Salzsäure entwickelte Gas an der Luft selbstentzündlich ist, kannte aber das diese spontane Entflammung bewirkende Produkt nicht; denn den beiden bekannten Siliciumhydriden, dem von Buff und Wöhler[644]) entdeckten und von Friedel und Ladenburg[645]) zuerst rein dargestellten Gase SiH_4 sowie dem von Ogier[646]) gewonnenen festen Hydrid $(Si_2H_3)_x$, kam diese Eigenschaft nicht zu.

Moissan und Smiles kondensieren die bei der Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf ihr Silicidgemisch entstehenden Reaktionsprodukte mit Hilfe von flüssiger Luft und gewinnen durch Fraktionierung gasförmiges Siliciumhydrid und eine bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtige, leicht bewegliche Flüssigkeit, die auch, wie Moissan[647]) wenig später findet,

bei der Zersetzung von Lithiumsilicid durch Salzsäure entsteht; man braucht dieses Silicid nur in konzentrierte wässrige Salzsäure einzutragen und, wie eben erwähnt, das Gasgemisch durch flüssige Luft zu leiten[648]), um reichliche Mengen der neuen Verbindung zu erhalten.

Diese Flüssigkeit, die bei etwa 52° siedet und in flüssiger Luft zu kleinen bei —138° schmelzenden Kristallen erstarrt, erweist sich als ein Siliciumhydrid, dessen Zusammensetzung sich aus der Analyse und der Dampfdichtebestimmung zu Si_2H_6 ergibt. Es ist also das Analogon des Äthans, das Moissan und Smiles entdeckt haben. Die neue Verbindung ist sehr reaktionsfähig[649]). Sie entflammt in absolut trockenem Zustande an der Luft mit starkem Knall und verbrennt mit heller, weißer Flamme unter Bildung von Silicium und Siliciumdioxyd. Sie kann, ohne Veränderung zu erleiden, auf 100° erhitzt werden und wird erst bei 250° in ihre Komponenten, Silicium und Wasserstoff, zerlegt. Sie verbrennt in Berührung mit Chlorgas schon bei gewöhnlicher Temperatur augenblicklich und verleiht Wasserstoff die Eigenschaft, an der Luft selbstentzündlich zu werden; zweifellos ist es dieses Hydrid, das die Selbstentzündlichkeit des aus Magnesiumsilicid entwickelten Gases bewirkt. Bemerkenswert sind die reduzierenden Eigenschaften dieses Siliciumhydrids. Lösungen von Mercurichlorid, Silbernitrat, Goldchlorid, Ferrichlorid, Kaliumpermanganat und Kaliumbichromat werden durch die flüssige Verbindung mit Leichtigkeit reduziert, und Indigolösung wird entfärbt. Am energischsten wirkt das Hydrid auf chlor- und fluorreiche Verbindungen ein, nicht allein Tetrachlorkohlenstoff, sondern auch das so merkwürdig beständige Schwefelperfluorid[650](werden durch Spuren der flüssigen Verbindung unter Flammenerscheinung und lebhafter Explosion zersetzt.

Durch Einwirkung des Induktionsfunkens auf den Dampf dieses Hydrids unter vermindertem Drucke erhalten Moissan und Smiles[651]) unter Entwicklung von Wasserstoff eine neue Modifikation des amorphen Siliciums. Das Element erscheint in Form langer, wollähnlicher Fäden, die wie Milchkaffee gefärbt sind und reduzierende Eigenschaften besitzen, wie man sie bei dem amorphen, nach dem Verfahren von Vigouroux[652]) dargestellten Silicium niemals beobachten kann. So wird eine wässrige Lösung von Kaliumpermanganat durch diese neue Modi-

fikation bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei 100° rasch reduziert, und ebenso verhalten sich siedende Kupfersulfat- oder Goldchloridlösungen und eine auf 50° bis 60° erwärmte Lösung von Mercurichlorid. Diese Eigenschaft des amorphen Siliciums erinnert an die des reinen amorphen Bors[653]) und ist zweifellos nur auf die feine Verteilung zurückzuführen, in der Silicium aus dem Hydride durch den Induktionsfunken abgeschieden wird.

Mit den Eigenschaften des Siliciums hat Moissan sich noch weiter beschäftigt.

Die von Fr. Wöhler[654]) sowie von Sainte-Claire Deville und Caron[655]) zur Darstellung von Silicium ausgearbeiteten Methoden und die neueren Untersuchungen von Vigouroux[656]) wiesen darauf hin, daß das Element von Zink, Blei, Silber, Zinn und Aluminium gelöst werde. Diese Löslichkeitsverhältnisse hat Moissan[657]) in Gemeinschaft mit F. Siemens eingehend studiert und zunächst gefunden[658]), daß Silicium sich in Zink schon gegen 550°, in Blei aber erst gegen 1200° löst. Aus der Form der Kurve ist zu entnehmen, daß die Löslichkeit von Silicium in Zink oberhalb 850° sehr rasch steigt, doch gelang es nicht, oberhalb dieser Temperatur, bei der 100 Teile Zink 1,62 Teile Silicium lösen, zu übereinstimmenden Resultaten zu gelangen und den Siedepunkt des Zinks, der nach Daniel Berthelot[659]) bei 920° liegt, zu erreichen.

Schmelzendes Silber[660]) löst Silicium weit leichter auf, als Zink und Blei es vermögen, denn bei 970° werden 9,22 Teile und bei 1470° 41,46 Teile Silicium von 100 Teilen Silber aufgenommen. Das sich vor dem Erstarrungspunkte des Metalls in kristallinischer Form abscheidende Silicium besitzt eine neue, sehr merkwürdige Eigenschaft: es löst sich teilweise in Flußsäure auf. Die Menge dieser neuen Modifikation nimmt mit dem Siliciumgehalte des Silbers ab; von den bei 970° gelösten 9,22 Teilen waren 58,02 %, von den bei 1470° gelösten 41,46 Teilen Silicium nur noch 16,00 % in Flußsäure löslich. Eine bestimmte Grenze für die Bildung dieser Modifikation existiert nicht, fällt aber wohl ungefähr mit einem Siliciumgehalt von 4 % im Silber zusammen. Diese neue Siliciummodifikation bildet dünne gelb gefärbte, je nach ihrer Dicke undurchsichtige oder das Licht mit gelber Farbe durchlassende Blättchen, die nahezu das gleiche spezifische Gewicht besitzen wie gewöhnliches amorphes und kristallisiertes Silicium.

Sie verliert die charakteristische Eigenschaft, sich in Flußsäure zu lösen, nicht, wenn sie auf 1200° in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder Stickstoff oder im Vakuum erhitzt wird. Verunreinigungen des Produktes können diese Löslichkeit nicht hervorrufen, denn Moissan und Siemens zeigen, daß das von ihnen untersuchte Material außer Silicium nur eine geringe Menge Eisen und Spuren von Kohlenstoffsilicid enthält.

Allgemein hielt man reines Silicium für durchaus beständig gegen Wasser von 100°, da zeigen Moissan und Siemens[661]), daß unter Umständen Silicium von Wasser schon unterhalb 100° angegriffen wird. Erhitzt man nämlich fein gepulvertes amorphes oder kristallisiertes Silicium in einer mit destilliertem Wasser gefüllten Glasröhre auf 95° bis 98°, so bildet sich nach etwa sechs bis zwölf Stunden unter Entwicklung von Wasserstoff Kieselsäurehydrat. Ein sofort in Platingefäßen und mit alkalifreiem Wasser angestellter Kontrollversuch zeigt, daß die Reaktion unter diesen Bedingungen nicht eintritt; sie ist nach Moissan und Siemens auf die Einwirkung einer Spur von Alkali zurückzuführen, das aus den Glasgefäßen in das Wasser übergeht. Es bildet sich so zunächst nach der Gleichung:

$$Si + 2\,NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 2\,H_2$$

eine geringe Menge von Alkalisilicat, das durch das Wasser unter Abscheidung von Kieselsäurehydrat zerlegt wird, während das gleichzeitig gebildete freie Alkali mit neuen Mengen von Silicium in Reaktion zu treten vermag.

Toxikologische und gasanalytische Untersuchungen. Kleinere Mitteilungen vermischten Inhalts. Literarische Arbeiten.

Wie groß angelegt auch immer alle diese Untersuchungen waren, von denen wir auf den vorstehenden Blättern ein Bild zu entwerfen versucht haben, die ins Übermaß gehende Arbeitskraft eines Henri Moissan konnten sie nicht vollständig erschöpfen. Immer wieder fand er noch Zeit genug, sich auch der Lösung anderer Probleme zu widmen, die weit ab von den Gebieten lagen, auf denen er sich höchsten Ruhm erwarb. Wir

wollen diese Arbeiten, die teils durch die Professur für Toxikologie veranlaßt wurden, teils interessante Tagesfragen berühren, teils dem Wunsche, vorhandene Methoden zu vereinfachen oder zu verbessern, entsprungen sind, noch ganz kurz besprechen.

Im Jahre 1890 veröffentlicht Moissan[662]) gemeinschaftlich mit Ed. Landrin eine Untersuchung über das Aricin, das von Pelletier und Coriol[663]) entdeckte und von A. Hesse[664]) besonders eingehend studierte Alkaloïd der Cuscorinde. Dann teilt er[665]) eine, später mit Grimbert[666]) fortgesetzte, Studie über Mineralwässer mit, und im Jahre 1892 berichtet er[667]) über eine chemische Untersuchung des Opiumrauches, mit dessen Zusammensetzung sich schon Réveil[668]) im Jahre 1856 beschäftigt hatte. Réveil hatte aber seine Versuche bei viel zu hohen Temperaturen angestellt und nicht das Opium der Raucher, sondern ein an Morphin viel reicheres Material verwendet. Moissan, der in den Besitz von kostbarem Chandôo, jenem durch sorgfältige Gärung dargestellten, an Morphin viel weniger reichen chinesischen Rauchopium, gelangt war, stellt fest, daß dieses Genußmittel dem Raucher nicht schädlicher ist als Tabak, denn neben angenehm riechenden Stoffen wird den Lungen des Rauchers nur eine kleine Menge von Morphin zugeführt. Anders aber ist es mit den minderwertigeren Opiumsorten, dem Dross, den man aus dem Rückstand des Chandôo bereitet, und den Opiumfalsifikaten bestellt, denn diese entwickeln einen Rauch, der große Mengen von giftigen Stoffen, wie Aceton, Pyrrol, Pyridin und Hydropyridin, enthält. „*Nous pouvons comparer cette double action à l'alcoolisme produit dans un cas par l'ingestion répétée d'une petite quantité d'alcool de bonne qualité, et dans l'autre, a l'état misérable dans lequel succombe l'homme adonné a l'absinthe.*“

Der Professor für Toxikologie hat schließlich im Jahre 1894 noch über die Kohlenoxydvergiftung[669]), unter der er bei seinen Arbeiten mit dem elektrischen Ofen selbst viel zu leiden gehabt hat, eine Mitteilung erscheinen lassen.

Wie die meisten Anorganiker hat Moissan sich viel mit Gasen und gasanalytischen Untersuchungen beschäftigt.

Schon im Jahre 1892 hat er in Gemeinschaft mit Henri Gautier[670]) einen Apparat konstruiert, mit dem man unter Verwendung von ungefähr 100 ccm eines Gases dessen spezifisches Gewicht bestimmen kann. Zum Belege für die Brauch-

barkeit des neuen, der Dumasschen Dampfdichtebestimmung im Prinzipe analogen Verfahrens, haben Moissan und Gautier die Dichten von Kohlendioxyd, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff neu bestimmt.

Daß Moissan vergeblich versucht hatte, Argon mit Fluor zu vereinigen, haben wir schon erwähnt[671]). Hier wollen wir nur noch nachtragen, daß es ihm damals ebenso unmöglich war, das Edelgas selbst bei hohen Temperaturen mit Titan, Bor, Lithium und Uran in Reaktion treten zu lassen[672]). Argon findet Moissan später in den Exhalationen des Mont-Pelée auf Martinique[673]); nach seinen analytischen Befunden waren die aus einer Fumarole des Mont-Pelée einige Zeit nach der furchtbaren Katastrophe vom 8. Mai 1902 aufgefangenen Dämpfe mit Wasserdampf gesättigt, frei von Schwefelwasserstoff, Acetylen und Äthylen, enthielten nur Spuren von Schwefel- und Chlorwasserstoffdämpfen und bestanden im übrigen aus 15,38% Kohlendioxyd, 13,67% Sauerstoff, 54,94% Stickstoff, 8,12% Wasserstoff, 5,46% Methan, 0,71% Argon und 1,60% Kohlenoxyd, welch' letzterem zweifellos bei der Eruption die meisten Menschen erlagen. Ferner hat er Argon in dem Gase der Bordeuquelle von Luchon[674]) und in den Gasen der Fumarole du Nord und der Fumarole Napoléon von Guadeloupe[675]) gefunden.

Bereits die erste Entdeckung von Argon in den Exhalationen des Mont-Pelée hat Moissan veranlaßt, die Bestimmung dieses Gases in der Atmosphäre zu vereinfachen[676]). Kurz vorher hatte er kristallisiertes Calcium dargestellt und, wie bereits erwähnt[677]), gefunden, daß das Metall sich bei dunkler Rotglut nicht allein sehr leicht mit Sauerstoff und Stickstoff, sondern auch mit Wasserstoff zu verbinden vermag. Diese letztgenannte Eigenschaft des Calciums erwies sich als besonders wertvoll insofern, als sich bei der Gewinnung von Argon nach dem Verfahren von Ramsay — bei der Einwirkung von Luft auf ein Gemenge von Ätzkalk und Magnesium — stets größere oder geringere Mengen von Wasserstoff entwickeln. Mit schönem Erfolge hat Moissan metallisches Calcium zur Bestimmung des Argongehaltes von Luftproben angewandt und durch eine große Reihe von Analysen, die nach diesem neuen Verfahren ausgeführt wurden, nachgewiesen, daß der Argongehalt der Atmosphäre eine sehr bemerkenswerte Konstanz

zeigt. Im Inneren des Kontinents beträgt der Gehalt der Luft an diesem Edelgase in Höhen von 0 bis 5800 Metern 0,932 bis 0,935%; die von der Oberfläche verschiedener Meere stammenden Luftproben enthielten im allgemeinen etwas mehr Argon als die ersteren, doch blieb der Gehalt noch in denselben Grenzen; nur eine einzige, auf dem atlantischen Ozean aufgefangene Luftprobe wies 0,9492% Argon auf.

Es war wohl vorauszusehen, daß Moissan diese Bestimmungsmethode zu einem Darstellungsverfahren ausarbeiten würde. Mit A. Rigaut hat er[678]) denn auch derartige Versuche im Jahre 1903 beschrieben. Die Forscher gewinnen durch Überleiten von Luft über reduziertes Kupfer atmosphärischen Stickstoff, reichern ihn an Argon an, indem sie das getrocknete Gas über ein pulverförmiges Gemenge von Ätzkalk und Magnesium leiten, und unterwerfen den nun 10% Argon enthaltenden Stickstoff einer zweimaligen Reinigung. Zunächst wird das Gas häufig und langsam durch die Röhren geschickt, von denen die beiden ersten wieder das Magnesium-Ätzkalk-Gemisch, die dritte Kupferoxyd enthalten, und schließlich wird das nun nur noch 5 bis 10% Stickstoff enthaltende Argon über dunkel rotglühendes metallisches Calcium geleitet, wobei die letzten Reste von Wasserstoff und Stickstoff vollständig entfernt werden.

Auch mit den aus Ceritmineralien beim Erhitzen im Vakuum entstehenden Gasen hat sich Moissan, und zwar in Gemeinschaft mit H. Deslandres[679]), beschäftigt. In einem versiegelten und am 11. Mai 1896 bei der Académie des Sciences hinterlegten Schreiben, das Moissan kurz nach der Entdeckung des Kryptons am 13. Juni 1898 öffnen ließ, haben die beiden Forscher die Resultate ihrer spektralanalytischen Untersuchungen niedergelegt. Ob die von Moissan und Deslandres beobachteten neuen Streifen im Spektrum dieses Gases dem Stickstoff oder einem ihm nahe verwandten, vom Krypton verschiedenen Gase zukommen, ist nicht entschieden worden.

Im Jahre 1901 hat Moissan[680]) eine neue Methode zum Arbeiten mit verflüssigten Gasen in geschlossenen Röhren mitgeteilt und über seine wertvollen Erfahrungen, die er beim Experimentieren auf diesem Gebiet in reichem Maße hatte sammeln können, berichtet. Kurze Zeit später beschreibt er[681]) einen neuen Apparat zur Reindarstellung von Gasen, bei der

er alle modernen Hilfsmittel berücksichtigt und die Reinigung der Gase durch Verflüssigung, also auf rein physikalischem Wege, bewerkstelligt hat. Es ist der Apparat, dessen er sich in den letzten Jahren seines Lebens stets bedient hat, um die verschiedenen von ihm früher mit viel bescheideneren Mitteln, aber mit größtem Erfolge studierten gasförmigen Verbindungen, wie die Fluoride von Phosphor, Bor und Silicium, noch einmal eingehend zu untersuchen[682]). Dieser neue Apparat diente auch zur Reindarstellung von Chlor[683]). Dabei benutzte Moissan die Gelegenheit, um gemeinschaftlich mit Binet du Jassoneix die Dichte dieses Grundstoffes, die Gay-Lussac und Thénard[684]) zu 2,47, Bunsen[685]) zu 2,4482, Ludwig[686]) zu 2,4807, Jahn[687]) zu 2,4855 und schließlich Leduc[688]) zu 2,489 bis 2,491 ermittelt hatten, neu zu bestimmen: unter Ausschaltung aller mit größter Sorgfalt aufgesuchten Fehlerquellen wurde das spez. Gewicht des Chlors bei 0° gleich 2,490 gefunden.

Das letzte Gas, mit dem Moissan sich eingehend beschäftigen konnte, war das Methan[689]). Mit Chavanne hat er es aus dem von ihm entdeckten Aluminiumcarbid[690]) gewonnen und in dem oben erwähnten Apparate gereinigt. Die weitere Untersuchung ergab, daß das spezifische Gewicht des reinen Methans zwischen 0,5540 und 0,5554 schwankt, daß das Gas in flüssiger Luft zu einer farblosen und glasartigen Masse erstarrt, die plötzlich in weiße, bei — 184° schmelzende und bei — 164° siedende Kristalle übergeht, und daß es, frei von allen Verunreinigungen, einen angenehmen, etwas lauchartigen Geruch besitzt. Daß festes Methan mit flüssigem Fluor bei — 187° unter heftiger Explosion reagiert, haben wir bereits erwähnt[691]).

Im Jahre 1901 beschreibt Moissan[692]) einen kleinen Knallgasgebläseofen, den er für seine Studien über die Löslichkeit von Kohlenstoff in schmelzenden Metallen[693]) konstruiert, aber nicht weiter verwendet hat, da der elektrische Ofen sich natürlich als viel brauchbarer erwies. Immerhin wird auch dieser Gebläseofen manchem Experimentator gute Dienste leisten können.

Aus den Jahren 1902 und 1903 sind zwei kleinere Mitteilungen über die Farbstoffe der Figuren in den beiden Grotten von Font-de-Gaume[694]) und von La Mouthe[695]) zu erwähnen. Moissan findet, daß die für die Malereien in der erstgenannten Grotte verwendeten Farben ein Ocker von Eisen- und Mangan-

oxyd ist, während sich die in der Grotte von La Mouthe entdeckte Zeichnung als mit Manganoxyd ausgeführt erweist.

Vom Jahre 1902 ab hat Moissan sich auch noch mit dem Schwefel beschäftigt, dessen Vorkommen in dem 59° heißen Wasser und in den zum Inhalieren dienenden Dämpfen der Grotte von Luchon[696]) sowie in den Fumarolen von Guadeloupe[697]) er nachweist. Durch seine Untersuchungen über die langsame Verbrennung von Kohlenstoff[698]) wird er dazu bewogen, gleiche Versuche auch mit Schwefel anzustellen[699]), und diese Versuche lehren, daß alle Sorten von Schwefel an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam zu Schwefeldioxyd verbrennen.

Bekanntlich hatte Ch. Malus[700]) auf Grund seiner Untersuchungen über die Zähigkeit des Schwefels die Ansicht ausgesprochen, daß der Schwefel im natürlichen Zustande Gase enthalte. Moissan[701]) stellt aber fest, daß die von Malus beobachtete Gasentwicklung auf die Einwirkung des Schwefels auf das Glasgefäß bei Gegenwart einer Spur von Wasserdampf zurückzuführen ist. Absolut trockener Schwefel entwickelt nämlich bei 160° selbst im Verlaufe von 36 Stunden keine Spur Gas; sobald der Schwefel aber 24 Stunden lang an der Luft gelegen, also etwas Wasser angezogen hat, bilden sich beim Erhitzen auf 130° bis 160° geringe Mengen von Schwefeldioxyd, und wenn der Schwefel noch mehr Feuchtigkeit enthält, so liefert er, wenn er 72 Stunden lang auf 170° erhitzt wird, neben Schwefeldioxyd auch etwas Schwefelwasserstoff.

Die letzte Experimentaluntersuchung Henri Moissans, der wir zu gedenken haben, bezieht sich auf das Platinamalgam[702]); sie ist am 18. März 1907, also erst nach dem Tode des Meisters, veröffentlicht worden. Platinhaltiges Quecksilber zeigt eine merkwürdige Eigenschaft insofern, als es sich beim Schütteln mit Wasser oder Schwefelsäure, Ammoniak, Aceton, Äther, Glyzerin, Terpentinöl, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff sowie Lösungen von Ammonium- oder Natriumchlorid mit diesen Flüssigkeiten emulgiert. Die aus Platinamalgam und Wasser bei fünfzehn Sekunden langem Schütteln entstehende Masse ist halbfest, zeigt Butterkonsistenz und übertrifft das Volumen des Amalgams etwa um das Fünffache. Die Emulsion ist bei 100° und ebenso bei —80° noch beständig, scheidet aber im Vakuum unter Volumabnahme und geringer Gasentwicklung etwas Wasser ab. —

Es entspricht ganz der immer von neuem Staunen erregenden Leistungsfähigkeit des seltenen Mannes, und es ist geradezu bewunderungswürdig, daß Henri Moissan trotz aller Experimentalarbeiten und der Fülle seiner Publikationen noch Zeit gefunden hat, sich auch noch anderweit literarisch zu betätigen.

In seinen Jugendjahren schrieb er für Fremys Encyclopédie chimique zwei Artikel über das Chrom und Mangan, die im Jahre 1884, bezw. 1887 erschienen. Im Jahre 1897 faßte er die Resultate seiner mit dem elektrischen Ofen ausgeführten Untersuchungen in dem Buche „Le four électrique" zusammen, dessen deutsche Ausgabe Theodor Zettel besorgte, und dessen zweite Auflage bereits 1900 erschien. In demselben Jahre veröffentlichte er auch eine geschlossene monographische Darstellung seiner Arbeiten über das Fluor in seinem Buche „Le fluor et ses composés", das ebenfalls von Zettel ins Deutsche übersetzt wurde. Eine große Wohltat erwies Moissan in den letzten Jahren seines Lebens den französischen Anorganikern noch, indem er im Verein mit zahlreichen Mitarbeitern sein „Traité de Chimie minérale", ein fünfbändiges Handbuch, ähnlich dem deutschen Dammer, herausgab. Er selbst hat für dieses Werk die Einleitung, „Classification des corps simples"[703]), die auch in deutscher Sprache erschien, und die Artikel Fluor und Kohlenstoff geschrieben. Wenngleich sein „Traité" nicht darauf angelegt ist, etwa wie der „Gmelin-Friedheim" den gegenwärtigen Besitzstand der anorganischen Chemie mit voller Ausführlichkeit zu übermitteln, so ist es doch berufen gewesen, eine von den französischen Fachgenossen und von Moissan selbst wohl am meisten empfundene Lücke auszufüllen. Auch aus diesem Handbuche läßt sich die wissenschaftliche Eigenart seines Herausgebers erkennen und zwar darin erkennen, daß er sich ausschließlich auf den Boden der direkten Beobachtung und der experimentell gesicherten Tatsachen stellt; wie denn Moissan überhaupt in allen seinen Abhandlungen theoretischen Spekulationen anderer und der Diskussion moderner chemischer Theorien immer nur den bescheidensten Raum zugestanden hat.

* * *

Wir stehen am Ende der wissenschaftlichen Laufbahn Henri Moissans, doch wollen wir von dem großen Forscher und Entdecker nicht Abschied nehmen, ohne auch seiner Persönlichkeit mit einigen Worten gedacht zu haben.

Es ist das der schwierigste Teil unserer Aufgabe. „In die verborgene Tiefe der Menschenbrust hat noch keiner hineingeschaut, und für die Beurteilung der geheimen Triebfedern, welche in derselben wirken, bieten die äußeren Kundgebungen des Menschen den einzigen Anhalt“[704]). Aber derartige Kundgebungen, aus denen man auf den Charakter Moissans schließen könnte, finden wir wenig. Moissan liebte es nicht aus sich herauszugehen. Öffentlich hat er ausschließlich von seiner Wissenschaft oder für seine Wissenschaft gesprochen. Bei aller Pflege freundschaftlichen, ja herzlichen Verkehrs war er auch seinen Freunden gegenüber von einer scheuen Zurückhaltung. Nur zwei Menschen war es vergönnt, in die verborgene Tiefe seines Herzens hineinschauen zu können, seiner Gattin und seinem Sohne.

In den ersten Jahren seines Aufenthaltes in Paris konnte Moissan nicht daran denken, größere Reisen zu seiner Erholung zu unternehmen, denn seine materielle Lage war nichts weniger als glänzend; er hat später gern geschildert, wie er sich das Wenige, was er zum Leben und zum Studium brauchte, durch Stundengeben mühselig verdienen mußte. Aber Meaux, das kleine Sädtchen, in dem er zur Schule gegangen war, ließ sich von Paris aus bequem erreichen; hier weilte Moissan oft und gern, hier konnte er sich von seiner anstrengenden Tätigkeit erholen, und hier fand er auch seine Lebensgefährtin. Wenn Moissan nach Meaux kam, versäumte er es niemals, Herrn Lugan, einen vortrefflich gebildeten, für die Chemie begeisterten Apotheker, aufzusuchen, der die Arbeiten des jungen Forschers mit größtem Interesse verfolgte und sich mit ihm gern über wissenschaftliche Fragen unterhielt. Es waren aber nicht diese Unterhaltungen allein, die Moissan bewogen, so oft bei Herrn Lugan vorzusprechen: im Jahre 1882 vermählte. er sich mit Mademoiselle Léonie Lugan, der jugendlichen Tochter seines väterlichen Freundes. Dem Ehebunde, der für beide Gatten eine Quelle des reinsten Glücks gewesen ist, entsproß im Jahre 1885 ein Sohn, Louis, dessen Erziehung die Eltern mit größter

Sorgfalt leiteten. Mit rührender Liebe hat Madame Moissan über die Gesundheit ihres Gatten gewacht. Sie hat die kleinlichen Sorgen des Lebens von ihm ferngehalten, sie hat ihn bei seinen wissenschaftlichen Arbeiten, soweit sie vermochte, unterstützt, sie hat Freud und Leid allezeit mit ihm geteilt, sie hat ihm auch die letzten Liebesdienste erwiesen.

Mit der Absicht Moissans, in die Technik überzutreten, um einen gesicherten Lebensunterhalt zu finden, war es sofort vorbei, als er der Schwiegersohn des Herrn Lugan wurde; denn dieser stellte den jungen Forscher in pekuniärer Beziehung sicher und sorgte so dafür, daß er der Wissenschaft erhalten blieb.

Moissans Hauptcharakterzüge waren Bescheidenheit und bestrickende Liebenswürdigkeit. Die übereinstimmenden Urteile zahlreicher Fachgenossen, mit denen der Verfasser dieser Skizze über Henri Moissans Persönlichkeit gesprochen oder korrespondiert hat, lassen sich etwa, wie folgt, zusammenfassen: „Niemand konnte ahnen, daß der schlanke, ziemlich hoch gewachsene Mann mit den dunklen Augen, der bei den internationalen Kongressen bescheiden zurückstand und allen anderen den Vortritt ließ, der Bezwinger des Fluors war“ und „Wer je im Leben das Glück gehabt hat, Henri Moissan persönlich kennen zu lernen, war von der natürlichen Freundlichkeit, die dieser Mann jedem, auch dem geringsten, entgegenbrachte, entzückt“. In seinem Heim, in der rue Vauquelin Nr. 7, hat Moissan im Verein mit seiner edlen Gattin eine gewinnende Gastlichkeit ausgeübt, die allen denen, die das Haus betraten, unvergeßlich sein wird.

Moissan war ein glänzender Redner, und seine Vorlesungen gehörten zu den besten, die jemals in Paris gehalten worden sind. Er sprach ruhig und elegant und stockte nie; ihm zuzuhören war ein Genuß. Die Zeiten, da man in Frankreich auf experimentelle Illustration weniger Wert legte als bei uns in Deutschland [705]), waren mit dem Augenblicke vorbei, als Moissan Vorlesungen über Chemie zu halten begann. Jedes Experiment wurde mit größter Sorgfalt präpariert und gründlich besprochen. Ein Mißlingen der Vorlesungsversuche war so gut wie ausgeschlossen, da jeder einzelne doppelt, manchmal auch drei- oder viermal vorher ausprobiert wurde und Moissan sich bei schwierigen Experimenten auch die Hilfe seiner wissenschaft-

lichen Mitarbeiter auszubitten pflegte, um ganz sicher zu sein, daß der Versuch im entscheidenden Augenblick richtig gelang. Sie alle, der préparateur, die übrigen Assistenten, die Mitarbeiter, die Diener halfen gern mit, um des Meisters Vorlesung glänzend zu gestalten; nur für die Darstellung des Fluors wollte kein einziger die Verantwortung übernehmen, denn mehr als einmal war es vorgekommen, daß die Abscheidung von Fluor in der öffentlichen Vorlesung, die Moissan viermal in der Woche hielt, und die $1^1/_2$ bis 2 Stunden dauerte, mißlang.

Moissan stand auf der Höhe seines Ruhmes, als junge Chemiker, von denen sich mancher schon als selbständiger Forscher bewährt hatte, aus aller Herren Ländern nach der Seinestadt wallten, um in des Meisters Laboratorium seine neuen Methoden aus eigener Anschauung kennen zu lernen. Jeder wurde mit größter Liebenswürdigkeit empfangen, aber die meisten waren bald sehr enttäuscht, denn sie hatten sich das Zusammenarbeiten mit Moissan wohl anders vorgestellt. Sie waren zu spät gekommen. Die schönen Zeiten, da der Chef täglich in seinem Institute einen Rundgang machen und mit jedem seiner Mitarbeiter sprechen konnte, sie waren längst vorbei. Moissan hatte, besonders seit er in das Laboratoire de Chimie générale der Sorbonne eingezogen war, außerordentlich viel mit Repräsentationspflichten zu tun und widmete die wenigen Stunden, die ihm in der Woche frei blieben, seinen eigenen wissenschaftlichen Arbeiten. So sahen ihn denn seine Mitarbeiter nur selten in ihrem Arbeitsraume; trotzdem war Moissan über den Fortgang ihrer Untersuchungen stets vollständig orientiert, und zwar durch Paul Lebeau, der in aufopfernder Weise die Arbeiten überwachte. Bei Moissan galt nur das Können. Die Ärmsten, die mit dem ihnen zugewiesenen Arbeitsthema nicht weiter kamen, sahen ihn nicht mehr. „Oui, un jeune homme fort intelligent — mais ses travaux ne marchaient pas“, pflegte er zu sagen, wenn er später auf den einen oder anderen, dessen Untersuchungen während des Pariser Aufenthalts zu keinem Resultate geführt hatten, zu sprechen kam. Die übrigen wurden etwa alle zwei Monate eingeladen, dem Chef in seinem Privatzimmer über ihre Fortschritte Vortrag zu halten. Alsdann staunte man über die Leichtigkeit, mit der er seine Entscheidungen traf, und über die Schärfe und Exaktheit seiner Beobachtungen und über

die wunderbare Treue seines Gedächtnisses für das, was er selbst irgend einmal gesehen hatte. Von den meisten Verbindungen, die er jemals unter den Händen gehabt hatte, kannte er die Kristallformen so sicher, daß ihm in der Regel ein Blick ins Mikroskop genügte, um die Natur eines kristallinischen Niederschlages festzustellen. In solchen Stunden erkannte man den geborenen Experimentator, der jeden Versuch bis in alle Einzelheiten übersah und beurteilte, wie wenn er selbst ihn angestellt hätte.

Dieser ausschließlich dem Experiment und womöglich dem eigenen Experiment gehorchenden Anschauungsweise entsprach eine uns seltsam dünkende Geringschätzung jeglicher Literatur. Ertappte er einmal einen seiner Mitarbeiter in der Bibliothek beim Nachlesen fremder Arbeiten, so pflegte er zu sagen: „Lesen Sie nicht zu viel; Sie kommen sonst leicht auf den Gedanken, daß alles schon gemacht sei und nichts mehr zu tun übrig bleibe". Er selbst las, da er fremder Sprachen zu wenig mächtig war, ausländische Literatur kaum je im Original; er ließ sich Übersetzungen davon machen, die ihm wohl oft nur unvollständig überreicht wurden. Diesem Umstande dürfte es zuzuschreiben sein, daß er manche wichtigen Arbeiten, besonders solche physikalisch-chemischen Inhalts, nicht so eingehend, wie er es sicherlich selbst gewünscht hätte, verfolgen konnte. Für alle Gebiete seiner Wissenschaft hatte er gleich großes Interesse, und er war bei weitem nicht ein so ausgesprochener Gegner unserer modernen Anschauungen, wie oft von ihm gesagt wurde. Er war nur allen Theorien gegenüber skeptisch und hat es infolgedessen auch leicht verschmerzt, daß die von ihm aufgestellte Theorie der Petroleumbildung [706]) bei den Geologen keinen Anklang fand. „La chimie est une science expérimentale", das war ja sein Leitsatz!

Als Forscher diente Moissan nur seinem Ideal, der wissenschaftlichen Erkenntnis. Seine bedeutendsten und praktisch wertvollsten Entdeckungen hat er der Mitwelt offenbart, ohne an materiellen Gewinn zu denken. Man erinnere sich nur daran, welche Summen andere z. B. mit der Darstellung von Calciumcarbid verdient haben; der Entdecker ist dabei leer ausgegangen. Nur zweimal ist Moissan von seiner Gewohnheit abgewichen, denn zweimal findet sich sein Name in der Patentliteratur ver-

zeichnet. Am 9. November 1894 hat er sich das Verfahren zur Darstellung von Legierungen mittels Aluminium[707]) und am 12. Februar 1895 das Verfahren zur Darstellung von geschmolzenem Titan[708]) durch deutsche Reichspatente schützen lassen.

Über Moissans Können herrscht nur ein Urteil. Jeder hat dem experimentellen Genie dieses einzigen Mannes höchste Bewunderung und uneingeschränkte Anerkennung gezollt. Man hat allerdings hier und da gemeint, daß er seine staunenswerten Erfolge zum Teil auch den großen Institutsmitteln und vortrefflich ausgeführten Apparaten, die ihm zur Verfügung standen, verdanke. Nun, wie groß die Mittel waren, die er bei der Isolierung des Fluors vom Laboratorium erhielt, haben wir ja bereits geschildert; hier mag noch kurz erwähnt werden, daß das erste Modell des elektrischen Ofens, mit dem Moissan seine ersten, seine entscheidenden Versuche ausführte, einfach aus zwei billigen Kalkstücken zusammengesetzt war und nicht im entferntesten den Apparaten ähnelte, die wir heute als elektrische Öfen bezeichnen. Die grundlegenden Untersuchungen mit dem elektrischen Ofen konnte er überhaupt nicht in seinem eigenen Institut ausführen, denn in der École de pharmacie lieferte eine kleine Dynamomaschine nach dem System Gramme nur einen Strom von 35 bis 40 Amp. und 55 Volt. Glücklicherweise gab es aber Männer, die die Bedeutung von Moissans Entdeckungen frühzeitig erkannten und ihm entgegenkamen. Herr Oberst Laussedat, der Direktor des Conservatoire des Arts et Métiers, ließ ihn mehrere Jahre hindurch eine Edison-Dynamomaschine benutzen, die einen Strom bis zu 440 Amp. und 80 Volt lieferte; Herr Fontaine von der Société Gramme stellte ihm dann eine seiner Dynamos, die von einer 100-pferdigen Dampfmaschine betrieben wurde, zur Verfügung, und später gestattete ihm die Direktion der Compagnie des chemins de fer de l'Est, an der Moissans Vater einst angestellt war, eine Maschine von 60 bis 100 Pferdekräften zu verwenden. Als Moissan den Wunsch äußerte, seine Experimente noch weiter führen zu können, forderte ihn Herr Mayer, Direktor der Société Edison, in entgegenkommendster Weise auf, in der Beleuchtungszentrale in der Avenue Trudaine zu arbeiten, wo jeden Abend 2000 Pferdekräfte zu seiner Verfügung standen. Im Jahre 1900 endlich wurden die Einrichtungen zur Aufstellung eines elektrischen

Ofens in Moissans Laboratorium geschaffen. Seit Moissan an der Sorbonne wirkte, standen ihm allerdings reiche Institutsmittel und Apparate aller Arten zur Verfügung; seine grundlegenden, klassischen Untersuchungen aber, mit denen er seinen unvergänglichen Ruhm begründet hat, sie stammen aus viel früheren Zeiten, da er unter überaus bescheidenen Verhältnissen zu arbeiten gezwungen war. Sind denn überhaupt jemals wahrhaft große wissenschaftliche Entdeckungen mit Hilfe reicher Mittel oder kostbar ausgestatteter Apparate gemacht worden? Die Geschichte unserer Wissenschaft liefert Hunderte von Beispielen dafür, unter wie einfachen Verhältnissen ein Genie alles zu erreichen vermag. Man erinnere sich nur daran, wie der erste Spektralapparat von Bunsen und Kirchhoff aussah! Moissan selbst war wenig erfreut, wenn er las oder hörte, daß dieser oder jener irgend einen Versuch mangels geeigneter Apparatur nicht habe ausführen können; ihm, dem erfindungsreichen, war es völlig unverständlich, wenn man sich in einfachen experimentellen Aufgaben nicht zu helfen wußte.

Daß Henri Moissan schier zahllose Ehrungen zuteil wurden, ist wohl begreiflich. Im Jahre 1888 erwählte ihn die Académie de Médicine zu ihrem Mitglied. Um den Sitz in der Académie des Sciences hat Moissan dreimal kämpfen müssen; beim dritten Male blieb er Sieger. Schon am 10. Dezember 1888 stand er zum ersten Male, nach dem Tode Henri Debrays, mit Schützenberger, Arnaud, Ditte, Etard, Armand Gautier, Grimaux, Jungfleisch, Le Bel und Maquenne auf der Kandidatenliste; damals siegte Schützenberger. Als Chevreul gestorben war, wurden am 11. Juni 1889 an erster Stelle ex aequo et par ordre alphabétique Armand Gautier und Henri Moissan vorgeschlagen, und Gautier als der ältere erhielt die Mehrzahl der Stimmen. Nach dem Tode von Cahours wurde Moissan zum dritten Male, und zwar wiederum an erster Stelle, gemeinsam mit Grimaux am 1. Juni 1891 vorgeschlagen. Der Wahlgang fand am 8. Juni desselben Jahres statt, und Moissan wurde mit überwiegender Stimmenmehrheit gewählt. Im Alter von nicht ganz 39 Jahren war er membre de l'Institut. Kaum eine Akademie, kaum eine größere chemische oder der chemischen Forschung nahestehende gelehrte Gesellschaft der Welt gab es schließlich, die es sich nicht zur höchsten Ehre gerechnet

hätte, Moissan in ihren Listen zu führen. So war er u. a. korrespondierendes bzw. Ehrenmitglied der Akademien zu Berlin, München, Brüssel, Amsterdam, St. Petersburg, New-York, Turin, Budapest u. s. w., der Royal Society in London, der deutschen chemischen Gesellschaft, der deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie und vieler anderer staatlicher oder privater wissenschaftlicher Korporationen. Die physikalisch-medizinische Sozietät in Erlangen ernannte ihn am 15. Juni 1903 zu ihrem Ehrenmitgliede. Daß er mit zahlreichen Preisen und Medaillen bedacht worden ist, kann nicht fehlen. Den ersten Preis, den Prix La Caze, sprach ihm die Académie des Sciences im Jahre 1887 auf einstimmigen Vorschlag der aus Chevreul, Fremy, Cahours, Friedel, Troost, Schloesing, Berthelot, Peligot und Debray bestehenden Kommission für seine Untersuchungen über das Fluor zu; den letzten, den Nobelpreis erhielt er im Jahre 1906, wenige Monate vor seinem Ende. Besonders gefreut hat er sich über die Davy-Medaille, die ihm die Royal Society in London im Jahre 1896 verlieh, und über die Hofmann-Medaille, die ihm die deutsche chemische Gesellschaft im Jahre 1903 in Berlin überreichte. Wie beliebt Moissan bei seinen Schülern war, erhellt daraus, daß diese von Chaplain eine Medaille modellieren ließen und sie dem verehrten Meister als Zeichen unauslöschlichen Dankes und aufrichtiger Verehrung zur Erinnerung an die von zwanzig Jahren erfolgte Isolierung des Fluors im Dezember 1906 überreichten. Die französische Regierung hat ihn 1900 durch die Ernennung zum Commandeur de la Légion d'Honneur geehrt.

Seit Moissan Mitglied der Académie des Sciences war, ist wohl kein Preis verliehen worden, ohne daß man ihn um Rat gefragt hätte; er wurde stets in die betreffenden Kommissionen gewählt und hat seines Amtes mit größter Unparteilichkeit gewaltet. Es ist schließlich auch noch zu erwähnen, daß er Mitglied der internationalen Atomgewichtskommission war.

Moissan war sein Leben lang niemals ernstlich krank, obwohl er in seinem Forschereifer viel zu wenig Rücksicht auf sich und seine Gesundheit nahm. Sein Laboratorium in der École supérieure de pharmacie, in dem nicht einmal Abzüge vorhanden waren, entsprach keineswegs den hygienischen Anforderungen, die wir heutzutage an jedes auch noch so ein-

fach ausgestattete chemische Institut zu stellen gewohnt sind, und dazu kam die Art, wie Moissan in seiner Begeisterung für die Wissenschaft zu experimentieren pflegte. Mit Fluor arbeitete er fast wie mit irgend einem harmlosen Gase, und Flußsäure dampfte er ruhig auf seinem Arbeitstische ab. „O, man macht sie viel schlimmer, als sie in Wirklichkeit ist“, pflegte er zu sagen, wenn irgend einer seiner Mitarbeiter sich bei derartig ausgeführten Versuchen scheu zurückziehen wollte. Wieviel Kohlenoxyd mag er bei den Untersuchungen, die er mit Hilfe des elektrischen Ofens anstellte, eingeatmet haben! Zu spät erkannte er, daß er seinem Körper zu viel zugemutet hatte, als sich in den letzten Jahren seines Lebens Herzstörungen einstellten. Diese Beschwerden warnten ihn, er hat ihnen aber trotzdem kein hohes Gewicht beigelegt.

Am Mittwoch, dem 6. Februar dieses Jahres, kam Moissan abends aus dem Laboratorium nach Hause und klagte über starke Schmerzen in der rechten Seite; die sofort herbeigerufenen Ärzte konstatierten eine schwere Appendicitis. Unter der sorgsamen Pflege seiner Gattin und seines Sohnes schien sich der Kranke wieder zu erholen: da trat ein Rückfall ein, der eine Operation augenblicklich erheischte. Der ärztliche Eingriff gelang gut, aber des Kranken Herz vermochte nicht mehr regelmäßig zu arbeiten. Als der Morgen des 20. Februar zu dämmern begann, schlummerte Henri Moissan sanft und friedlich ein.

So endete ein schneller Tod frühzeitig, für unsere Wissenschaft, ach! viel zu früh, das ruhmgekrönte und immer noch Großtaten verheißende Leben eines Mannes, den wir mit Stolz zu den Unseren zählen durften. Auf der Höhe des Schaffens, aus einem Wirkungskreise, wie er sich ihn besser und befriedigender nicht wünschen konnte, getragen von der Liebe der Seinen und von der Bewunderung einer Welt, wurde er abberufen. Ein Glücklicher in des Wortes schönster und edelster Bedeutung — so ist Henri Moissan von dieser Erde geschieden. Sein Andenken aber wird unvergänglich sein, und sein Name wird für alle Zeit unter den bahnbrechenden und führenden Geistern unserer Wissenschaft glänzen.

Verzeichnis der Veröffentlichungen Henri Moissans.

1874.

En commun avec M. P. P. Dehérain: De l'absorption d'oxygène et de l'émission d'acide carbonique par les feuilles maintenues à l'obscurité. Compt. rend. **78**, 1112.

1877.

Études sur les oxydes de fer. Compt. rend. **84**, 1296.

1878.

Sur deux variétés allotropiques d'oxyde de fer magnétique. Compt. rend. **86**, 600.

1879.

Sur les amalgames de chrome, de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, et sur un nouveau procédé de préparation du chrome métallique. Compt. rend. **88**, 180; Bull. Soc. Chim. [2] **31**, 149.

Sur le fer réduit par l'hydrogène. Compt. rend. **89**, 176.

1880.

Sur les sulfures et séléniures de chrome. Compt. rend. **90**, 817.

Action du chlore sur le sesquioxyde de chrome. Compt. rend. **90**, 1357.

En commun avec M. A. Etard: Préparation des acides sélénhydrique et bromhydrique. Bull. Soc. Chim. [2] **34**, 69.

Sur le sesquioxyde de chrome. Bull. Soc. Chim. [2] **34**, 70.

Sur les oxydes métalliques de la famille du fer. Ann. Chim. Phys. [5] **21**, 199.

1881.

Sur la préparation et les propriétés du protochlorure de chrome et du sulfate de protoxyde de chrome. Compt. rend. **92**, 792.

Sur le protobromure et le protojodure de chrome et sur l'oxalate de protoxyde de chrome. Compt. rend. **92**, 1051.

Sur le chromocyanure de potassium. Compt. rend. **93**, 1079.

1882.

Sur les propriétés et la préparation du sulfate de protoxyde de chrome. Bull. Soc. Chim. [2] **37**, 296.

Préparation et propriétés des sels de protoxyde de chrome. Ann. Chim. Phys. [5] **25**, 401.

1883.

Sur la coloration bleue obtenue par l'action de l'acide chromique sur l'eau oxygénée. Compt. rend. **97**, 96.

1884.

Le chrome et ses composés. Encyclopédie chimique de Fremy.

Sur la préparation de l'acide chromique hydraté et sur quelques propriétés nouvelles de l'acide chromique anhydre. Compt. rend. **98**, 1581.

Sur le trifluorure de phosphore. Compt. rend. **99**, 655.

Sur le trifluorure d'arsenic. Compt. rend. **99**, 874.

Action de l'étincelle d'induction sur le trifluorure de phosphore. Compt. rend. 99, 970.

1885.

Sur le chromocyanure de potassium et sur l'acide chromocyanhydrique. Ann. Chim. Phys. [6] **4**, 136.

Sur une nouvelle préparation du trifluorure de phosphore et sur l'analyse de ce gaz. Compt. rend. **100**, 272.

Sur le produit d'addition PF_3Br_2 obtenu par l'action du brome sur le trifluorure de phosphore. Compt. rend. **100**, 1348.

Sur le trifluorure de phosphore. Bull. Soc. Chim. [2] **43**, 2.

Sur une nouvelle préparation de l'acide chlorochromique. Bull. Soc. Chim. [2] **43**, 6.

Sur la préparation de l'acide chromique hydraté et sur quelques propriétés nouvelles de l'acide chromique anhydre. Ann. Chim. Phys. [6] **5**, 568.

Sur la préparation et les propriétés du trifluorure de phosphore. Ann. Chim. Phys. [6] **6**, 433.

Action du chlore, du brome et de l'iode sur le trifluorure de phosphore. Ann. Chim. Phys. [6] **6**, 468.

Sur la préparation et les propriétés physiques du pentafluorure de phosphore. Compt. rend. **101**, 1490.

1886.

Action du platine au rouge sur les fluorures de phosphore. Compt. rend. **102**, 763.

Sur un nouveau corps gazeux, l'oxyfluorure de phosphore PF_3O_2. Compt. rend. **102**, 1245.

Action d'un courant électrique sur l'acide fluorhydrique anhydre. Compt. rend. **102**, 1543.

Sur la décomposition de l'acide fluorhydrique par un courant électrique. Compt. rend. **103**, 202.

Nouvelles expériences sur la décomposition de l'acide fluorhydrique par un courant électrique. Compt. rend. **103**, 256.

Sur quelques nouvelles propriétés et sur l'analyse du gaz pentafluorure de phosphore. Compt. rend. **103**, 1257.

1887.

Recherches sur l'isolement du fluor. Ann. Chim. Phys. [6] **12**, 472.

Le manganèse et ses composés. Encyclopédie chimique de Fremy.

1888.

Préparation et propriétés d'un bifluorhydrate et d'un trifluorhydrate de potassium. Compt. rend. 106, 547.
Préparation et propriétés du fluorure d'éthyle. Compt. rend. 107, 260.
Sur quelques propriétés nouvelles et sur l'analyse du fluorure d'éthyle. Compt. rend. 107, 992.
En commun avec M. Meslans: Préparation et propriétés du fluorure de méthyle et du fluorure d'isobutyle. Compt. rend. 107, 1155.

1889.

En commun avec M. Berthelot: Chaleur de combinaison du fluor avec l'hydrogène. Compt. rend. 109, 209; Bull. Soc. Chim. [3] 2, 647.
En commun avec M. Meslans: Réponse à la reclamation de M. N. Collie, touchant la préparation du fluorure de méthyle. Bull. Soc. Chim. [3] 2, 198.
Préparation et propriétés du bifluorure de platine anhydre. Compt. rend. 109, 807.
Action du chlore sur le fluorure de mercure. J. Pharm. Chim. [5] 20, 483.
Nouvelles recherches sur la préparation et sur la densité du fluor. Compt. rend. 109, 861.
Sur la couleur et sur le spectre du fluor. Compt. rend. 109, 937.

1890.

Recherches sur les propriétés et la préparation du fluorure d'éthyle. Ann. Chim. Phys. [6] 19, 266.
Recherches sur le fluorure d'arsenic. Ann. Chim. Phys. [6] 19, 280.
Nouvelle préparation du trifluorure de phosphore. Ann. Chim. Phys. [6] 19, 286.
Action du fluor sur les différentes variétés du carbone. Compt. rend. 110, 276.
En commun avec M. Ed. Landrin: Recherches sur la préparation et sur les propriétés de l'aricine. Compt. rend. 110, 469; Bull. Soc. Chim. [3] 4, 257.
Recherches sur les propriétés anesthésiques des fluorures d'éthyle et de méthyle. Bull. Acad. Méd. [3] 23, 296.
Sur la préparation et les propriétés du tétrafluorure de carbone. Compt. rend. 110, 951.
Nouvelle préparation de l'oxyfluorure de phosphore. Bull. Soc. Chim. [3] 4, 260.
Recherches sur l'équivalent du fluor. Compt. rend. 111, 570.
En commun avec M. Henri Becquerel: Étude de la fluorine de Quincié. Compt. rend. 111, 669.
Sur la présence du plomb dans l'eau dite de Seltz. Bull. Acad. Méd. [3] 24, 738.

1891.

Préparation des fluorures de calcium et de baryum cristallisés. Bull. Soc. Chim. [3] 5, 152.
Recherches sur le poids atomique du fluor. Bull. Soc. Chim. [3] 5, 152.

En commun avec M. Henri Becquerel: Étude de la fluorine de Quincié. Bull. Soc. Chim. [3] 5, 154.

Préparation et propriétés du trijodure de bore. Compt. rend. 112, 717.

Sur la préparation et les propriétés du fluorure d'argent. J. Pharm. Chim. [5] 23, 329; Bull. Soc. Chim. [3] 5, 456.

Action du pentafluorure de phosphore sur la mousse de platine au rouge. Bull. Soc. Chim. [3] 5, 454.

Action de l'acide fluorhydrique sur l'anhydride phosphorique. Préparation de l'oxyfluorure de phosphore. Bull. Soc. Chim. [3] 5, 458.

Sur la place du fluor dans la classification des corps simples. J. Pharm. Chim. [5] 23, 489; Bull. Soc. Chim. [3] 5, 880.

Action du fluor sur le trifluorure de phosphore. Bull. Soc. Chim. [3] 5, 880.

Étude du tétrajodure de carbone. Compt. rend. 113, 19.

En commun avec M. Berthelot: Chaleur de combinaison du fluor avec l'hydrogène. Ann. Chim. Phys. [6] 23, 570.

Nouvelles recherches sur le fluor. Ann. Chim. Phys. [6] 24, 224.

Action directe du fluor sur le platine. Préparation et propriétés des fluorures de platine. Ann. Chim. Phys. [6] 24, 282.

Étude des phospho-iodures de bore. Compt. rend. 113, 624.

Préparation et propriétés des phosphures de bore. Compt. rend. 113, 726.

Réponse à une Note de M. Besson sur les phosphures de bore. Compt. rend. 113, 787.

1892.

Détermination de quelques constantes physiques du fluor. Ann. Chim. Phys. [6] 25, 125.

Action des métaux alcalins sur l'acide borique. Étude critique des procédés de préparation du bore amorphe. Compt. rend. 114, 319.

Préparation du bore amorphe. Compt. rend. 114, 392.

Étude des propriétés du bore amorphe. Compt. rend. 114, 617.

Sur la préparation de l'iodure de bore. Compt. rend. 114, 622.

En commun avec M. Henri Gautier: Sur la détermination de la densité des gaz. Compt. rend. 115, 82.

Préparation et propriétés du protoiodure de carbone. Compt. rend. 115, 152.

Étude du trisulfure de bore. Compt. rend. 115, 203.

Sur la pentasulfure de bore. Compt. rend. 115, 271.

Étude chimique de la fumée d'opium. Compt. rend. 115, 988.

Description d'un nouveau four électrique. Compt. rend. 115, 1031.

Action d'une haute température sur les oxydes métalliques. Compt. rend 115, 1034.

1893.

Sur la préparation du carbone sous une forte pression. Compt. rend. 116, 218.

Étude de la météorite de Cañon Diablo. Compt. rend. 116, 288; Bull. Soc. Chim. [3] 9, 967.

Sur la présence du graphite, du carbonado et de diamants microscopiques dans la terre bleue du Cap. Compt. rend. 116, 292; Bull. Soc. Chim. [3] 9, 963.

Sur la préparation de l'uranium à haute température. Compt. rend. 116, 347.

Préparation rapide du chrome et du manganèse à haute température. Compt. rend. **116**, 349.

Analyse des cendres du diamant. Compt. rend. **116**, 458; Bull. Soc. Chim. [3] **9**, 957.

Sur quelques propriétés nouvelles du diamant. Compt. rend. **116**, 460; Bull. Soc. Chim. [3] **9**, 960.

En commun avec M. Jules Violle: Sur un four électrique. Compt. rend. **116**, 549.

Sur la préparation d'une variété de graphite foisonnant. Compt. rend. **116**, 608.

En commun avec M. Henri Gautier: Détermination de la chaleur spécifique du bore. Compt. rend. **116**, 924.

Sur le dosage du bore. Compt. rend. **116**, 1087.

Sur la volatilisation de la silice et de la zircone, et sur la réduction de ses composés par le charbon. Compt. rend. **116**, 1222.

Préparation au four électrique de quelques métaux réfractaires: tungstène, molybdène, vanadium. Compt. rend. **116**, 1225.

Recherches sur le fer d'Ovifak. Compt. rend. **116**, 1269.

Étude de quelques phénomènes nouveaux de fusion et de volatilisation, produits au moyen de la chaleur de l'arc électrique. Compt. rend. **116**, 1429.

Action de l'arc électrique sur le diamant, le bore amorphe et le silicium cristallisé. Compt. rend. **117**, 423.

Préparation et propriétés du siliciure de carbone cristallisé. Compt. rend. **117**, 425.

Sur un nouveau modèle de four électrique à réverbère à électrodes mobiles. Compt. rend. **117**, 679.

Réponse à M. Luzi au sujet du graphite foisonnant. Bull. Soc. Chim. [3] **9**, 948.

Description d'un nouveau four électrique. Bull. Soc. Chim. [3] **9**, 953.

Action d'une haute température sur les oxydes métalliques. Bull. Soc. Chim. [3] **9**, 955.

1894.

Nouvelles expériences sur la reproduction du diamant. Compt. rend. **118**, 320; Bull. Soc. Chim. [3] **11**, 840.

Préparation au four électrique d'un carbure de calcium cristallisé; propriétés de ce nouveau corps. Compt. rend. **118**, 501; Bull. Soc. Chim. [3] **11**, 1002.

Détermination de la densité de la magnésie fondu. Compt. rend. **118**, 506; Bull. Soc. Chim. [3] **11**, 1020.

Préparation et propriétés du borure de carbone. Compt. rend. **118**, 556; Bull. Soc. Chim. [3] **11**, 998.

Sur les empoisonnements par l'oxyde de carbone. Bull. Acad. Méd. [3] **31**, 249.

En commun avec M. Grimbert: Étude des eaux dites de Seltz et de quelques eaux minérales. Bull. Acad. Méd. [3] **31**, 298.

Étude des acétylures cristallisés de baryum et de strontium. Compt. rend. **118**, 683; Bull. Soc. Chim. [3] **11**, 1007.

Impuretés de l'aluminium industriel. Compt. rend. **119**, 12; Bull. Soc. Chim. [3] **11**, 1021.

Préparation d'un carbure d'aluminium cristallisé. Compt. rend. **119**, 16; Bull. Soc. Chim. [3] **11**, 1010.

Nouvelles recherches sur le chrome. Compt. rend. **119**, 185; Bull. Soc. Chim. [3] **11**, 1014.

Sur la préparation du carbone sous une forte pression. Bull. Soc. Chim. [3] **11**, 6.

Sur la préparation de l'uranium à haute température. Bull. Soc. Chim. [3] **11**, 11.

Préparation rapide du chrome et du manganèse à haute température. Bull. Soc. Chim. [3] **11**, 13.

Étude de quelques phénomènes nouveaux de fusion et de volatilisation produits au moyen de la chaleur de l'arc électrique. Bull. Soc. Chim. [3] **11**, 822.

Sur la préparation d'une variété de graphite foisonnant. Bull. Soc. Chim. [3] **11**, 837.

Préparation au four électrique de quelques métaux réfractaires: tungstène, molybdène et vanadium. Bull. Soc. Chim. [3] **11**, 857.

Sur la volatilisation de la silice et de la zircone et sur la réduction de ses composés par le charbon. Bull. Soc. Chim. [3] **11**, 863.

Recherches sur le fer d'Ovifak. Bull. Soc. Chim. [3] **11**, 865.

Sur le dosage du bore. Bull. Soc. Chim. [3] **11**, 955.

Action de l'arc électrique sur le diamant, le bore amorphe et le silicium cristallisé. Bull. Soc. Chim. [3] **11**, 993.

Préparation et propriétés du siliciure de carbone cristallisé. Bull. Soc. Chim. [3] **11**, 995.

Sur la vaporisation du carbone. Compt. rend. **119**, 776.

Réduction de l'alumine par le charbon. Compt. rend. **119**, 935.

Étude de différentes variétés de graphite. Compt. rend. **119**, 976.

Déplacement du carbone par le bore et le silicium dans la fonte en fusion. Compt. rend. **119**, 1172.

Étude des graphites du fer. Compt. rend. **119**, 1245.

1895.

Action d'une haute température sur les oxydes métalliques. Ann. Chim. Phys. [7] **4**, 136.

Préparation, au four électrique, de graphites foisonnants. Compt. rend. **120**, 17; Bull. Soc. Chim. [3] **13**, 818.

En commun avec M. G. Charpy: Sur l'acier au bore. Compt. rend. **120**, 130; Bull. Soc. Chim. [3] **13**, 958.

Préparation et propriétés du borure de fer. Compt. rend. **120**, 173; Bull. Soc. Chim. [3] **13**, 956.

Préparation et propriétés du titane. Compt. rend. **120**, 290; Bull. Soc. Chim. [3] **13**, 959.

Sur quelques modèles nouveaux de fours électriques à réverbère et à électrodes mobiles. Ann. Chim. Phys. [7] **4**, 365.

Action du fluor sur l'argon. Compt. rend. **120**, 966; Bull. Soc. Chim. [3] **13**, 973.

Observations relatives à une Note précédente de M. Lecocq de Boisbaudran sur la classification des éléments chimiques. Compt. rend. **120**, 1103.

Préparation et propriétés du molybdène pur fondu. Compt. rend. **120**, 1320; Bull. Soc. Chim. [3] **13**, 966.

Réduction de la silice par le charbon. Compt. rend. **120**, 1393; Bull. Soc. Chim. [3] **13**, 972.

Sur l'analyse de quelques échantillons d'opium pour fumeurs (chandôo). J. Pharm. Chim. [6] **2**, 58.

En commun avec M. Henri Gautier: Nouvelle méthode pour la détermination de la densité des gaz. Ann. Chim. Phys. [7] **5**, 568.

Sur un échantillon de carbon noir du Brésil. Compt. rend. **121**, 449.

Étude du bore amorphe. Ann. Chim. Phys. [7] **6**, 296.

Étude de quelques météorites. Compt. rend **121**, 483.

Étude du graphite extrait d'une pegmatite. Compt. rend. **121**, 538.

Étude de quelques variétés de graphite. Compt. rend. **121**, 540.

Quelques remarques à une observation de M. Berthelot et à la Communication de M. Gréhant, concernant la toxicité de l'acétylène. Compt. rend. **121**, 566.

Sur le dosage du bore. Ann. Chim. Phys. [7] **6**, 428.

Sur la vaporisation du carbone. Bull. Soc. Chim. [3] **13**, 798.

Réduction de l'alumine par le charbon. Bull. Soc. Chim. [3] **13**, 799.

Étude des différentes variétés de graphite. Bull. Soc. Chim. [3] **13**, 806.

Déplacement du carbone par le bore et le silicium dans le fonte en fusion. Bull. Soc. Chim. [3] **13**, 811.

Étude des graphites du fer. Bull. Soc. Chim. [3] **13**, 814.

Action de silicium sur le fer, le chrome et l'argent. Compt. rend. **121**, 621.

Sur la présence du sodium dans l'aluminium préparé par l'électrolyse. Compt. rend. **121**, 794.

Analyse de l'aluminium et de ses alliages. Compt. rend. **121**, 851.

1896.

Étude du carbure d'uranium. Compt. rend. **122**, 274.

Analyse de quelques échantillons de chandôo et étude chimique de la fumée d'opium. Ann. Chim. Phys. [7] **7**, 112.

Préparation et propriétés du carbure de cerium. Compt. rend. **122**, 357.

Sur le carbure de lithium. Compt. rend. **122**, 362.

Sur le carbure de manganèse. Compt. rend. 122, 421; Bull. Soc. Chim. [3] **15**, 1266.

Étude des borures de nickel et de cobalt. Compt. rend. **122**, 424; Bull. Soc. Chim. [3] **15**, 1268.

En commun avec M. Étard: Sur les carbures d'yttrium et de thorium. Compt. rend. **122**, 573; Bull. Soc. Chim. [3] **15**, 1271.

En commun avec M. Lengfeld: Sur un nouveau carbure de zirconium. Compt. rend. **122**, 651; Bull. Soc. Chim. [3] **15**, 1275.

En commun avec M. H. **Gautier**: Détermination de la chaleur spécifique du bore. Ann. Chim. Phys. [7] **7**, 568.

Préparation et propriétés de l'uranium. Compt. rend. **122**, 1088.

En commun avec M. Ch. **Moureu**: Action de l'acétylène sur le fer, le nickel et le cobalt réduits par l'hydrogène. Compt. rend. **122**, 1240.

Étude de la fonte et du carbure de vanadium. Compt. rend. **122**, 1297; Bull. Soc. Chim. [3] **15**, 1278.

Sur une nouvelle méthode de préparation des alliages d'aluminium. Compt. rend. **122**, 1302.

Sur la formation des carbures d'hydrogène gazeux et liquides par l'action de l'eau sur les carbures métalliques. Classification des carbures. Compt. rend. **122**, 1462; Bull. Soc. Chim. [3] **15**, 1284.

Recherches sur le tungstène. Compt. rend. **123**, 13; Bull. Soc. Chim. [3] **15**, 1289.

Sur la solubilité du carbone dans le rhodium, l'iridium et le palladium. Compt. rend. **123**, 16; Bull. Soc. Chim. [3] **15**, 1292.

Étude sur l'argon. Ann. Chim. Phys. [7] **8**, 141.

Recherches sur les différentes variétés de carbone (première Mémoire). Étude du carbone amorphe. Ann. Chim. Phys. [7] **8**, 289.

Recherches sur les différentes variétés de carbone (deuxième Mémoire). Étude du graphite. Ann. Chim. Phys. [7] **8**, 306.

Recherches sur les différentes variétés de carbone (troisième Mémoire). Reproduction du diamant. Ann. Chim. Phys. [7] **8**, 466.

Researches on the metallic carbides. Chem. News **74**, 15.

Étude du carbure de lanthane. Compt. rend. **123**, 148; Bull. Soc. Chim. [3] **15**, 1298.

Sur quelques expériences nouvelles relatives à la préparation du diamant. Compt. rend. **123**, 206.

Étude du diamant noir. Compt. rend. **123**, 210.

Préparation du chrome pur au four électrique. Ann. Chim. Phys. [7] **8**, 559.

Recherches sur le tungstène. Ann. Chim. Phys. [7] **8**, 570.

Sur la volatilisation de quelques corps réfractaires. Ann. Chim. Phys [7] **9**, 133.

Étude des sables diamantifères du Brésil. Compt. rend. **123**, 277.

Sur un échantillon de carbon noir du Brésil. Bull. Soc. Chim. [3] **15**, 1252.

Étude de quelques météorites. Bull. Soc. Chim. [3] **15**, 1253.

Étude du graphite extrait d'une pegmatite. Bull. Soc. Chim. [3] **15**, 1257.

Étude de quelques variétés de graphite. Bull. Soc. Chim. [3] **15**, 1259.

Action du silicium sur le fer, le chrome et l'argent. Bull. Soc. Chim. [3] **15**, 1261.

Sur une nouvelle méthode de préparation des alliages. Bull. Soc. Chim. [3] 15, 1282.

En commun avec M. Ch. **Moureu**: Action de l'acétylène, sur le fer, le nickel, le cobalt, réduits par l'hydrogène et la mousse de platine Bull. Soc. Chim. [3] **15**, 1296.

Préparation et propriétés du titane. Ann. Chim. Phys. [7] **9**, 229.

Préparation et propriétés du molybdène pur fondu. Ann. Chim. Phys. [7] 9, 238.

Préparation au four électrique des carbures alcalinoterreux cristallisés. Ann. Chim. Phys. [7] 9, 247.

Préparation et propriétés de l'uranium. Ann. Chim. Phys. [7] 9, 264.

Étude de quelques borures. Ann. Chim. Phys. [7] 9, 272.

Sur la préparation du manganèse au four électrique. Ann. Chim. Phys. [7] 9, 286.

Étude de quelques composés du silicium. Ann. Chim. Phys. [7] 9, 289.

Sur la préparation du silicium au four électrique. Ann. Chim. Phys. [7] 9, 300.

Étude de quelques carbures métalliques décomposables par l'eau froide. Ann. Chim. Phys. [7] 9, 302.

Recherches sur l'aluminium. Ann. Chim. Phys. [7] 9, 337.

1897.

Sur la transformation du diamant en graphite dans le tube de Crookes. Compt. rend. 124, 653.

Préparation du carbure de fer par union directe du métal et du carbone. Compt. rend. 124, 716.

En commun avec M. J. Dewar: Sur la liquéfaction du fluor. Compt. rend. 124, 1202; Bull. Soc. Chim. [3] 17, 643.

Remarques à propos d'une Communication de MM. Wyrouboff et Verneuil, relative à la purification du cerium. Compt. rend. 124, 1233.

Le four électrique. Paris 1897. 8. VIII et 386 pages avec 42 figures. — Autorisierte deutsche Ausgabe, übersetzt von Dr. Theodor Zettel. Berlin 1897. gr. 8. VII. und 361 Seiten mit 42 Abbildungen.

Sur l'analyse de l'aluminium et de ses alliages. Compt. rend. 125, 276; Bull. Soc. Chim. [3] 17, 7.

En commun avec M. J. Dewar: Nouvelles expériences sur la liquéfaction du fluor. Compt. rend. 125, 505; Bull. Soc. Chim. [3] 17, 929.

In common with J. Dewar: On the properties of liquid fluorine. Proc. Chem. Soc. 13, 175.

En commun avec M. P. Williams: Sur la préparation et les propriétés des borures de calcium, de strontium et de baryum. Compt. rend. 125, 629; Bull. Soc. Chim. [3] 17, 1015.

Sur la présence du sodium dans l'aluminium préparé par électrolyse. Bull. Soc. Chim. [3] 17, 4.

Étude du carbure d'uranium. Bull. Soc. Chim. [3] 17, 12.

Sur le carbure de lithium. Bull. Soc. Chim. [3] 17, 260.

Préparation et propriétés du carbure de cerium. Bull. Soc. Chim. [3] 17, 261

Préparation et propriétés de l'uranium. Bull. Soc. Chim. [3] 17, 266.

En commun avec M. A. Étard: Préparation et propriétés du carbure et de la fonte de thorium. Ann. Chim. Phys. [7] 12, 427.

Nouvelle méthode de préparation des carbures par l'action du carbure de calcium sur les oxydes. Compt. rend. 125, 839.

1898.

Sur les conditions de formation des carbures alcalins, des carbures alcalino-terreux et du carbure de magnésium. Compt. rend. **126**, 302; Bull. Soc. Chim. [3] **19**, 865.

En commun avec M. Deslandres: Recherches spectrales sur l'air atmosphérique. Compt. rend. **126**, 1689.

Préparation du calcium cristallisé. Compt. rend. **126**, 1753.

Préparation et propriétés de l'hydrure de calcium. Compt. rend. **127**, 29.

Analyse de quelques échantillons industriels de carbure de calcium. Compt. rend. **127**, 457.

Préparation et propriétés de l'azoture de calcium. Compt. rend. **127**, 497.

Propriétés du calcium. Compt. rend. **127**, 584.

Propriétés du lithium-ammonium, du calcium-ammonium et des amidures de lithium et de calcium. Compt. rend. **127**, 685.

Observations à la suite de la Communication précédente. Compt. rend. **127**, 693.

Nouvelle méthode de préparation des carbures par l'action du carbure de calcium sur les oxydes. Bull. Soc. Chim. [3] **19**, 870.

Action de l'acétylène sur les métaux-ammoniums. Compt. rend. **127**, 911.

Sur la couleur du carbure de calcium. Compt. rend. **127**, 917.

1899.

Préparation et propriétés d'un ammonium organique: le lithium-monométhylammonium. Compt. rend. **128**, 26; Bull. Soc. Chim. [3] **21**, 917.

Sur les conditions de formation des carbures alcalins, des carbures alcalino-terreux et du carbure de magnésium. Ann. Chim. Phys. [7] **16**, 145.

Sur la chaleur de formation de la chaux anhydre à partir des éléments. Compt. rend. **128**, 384; Bull. Soc. Chim. [3] **21**, 928.

Préparation et propriétés du phosphure de calcium cristallisé. Compt. rend. **128**, 787; Bull. Soc. Chim. [3] **21**, 922.

Sur les applications de l'aluminium. Compt. rend. **128**, 895.

Préparation du fluor par électrolyse dans un appareil en cuivre. Compt. rend. **128**, 1543.

Production d'ozone par la décomposition de l'eau au moyen du fluor. Compt. rend. **129**, 570.

Recherches sur le calcium et ses composés. Ann. Chim. Phys. [7] **18**, 289.

Analyse de quelques échantillons industriels de carbure de calcium. Bull. Soc. Chim. [3] **21**, 865; Ann. Chim. Phys. [7] **18**, 343.

Préparation du calcium cristallisé. Bull. Soc. Chim. [3] **21**, 871.

Préparation et propriétés de l'hydrure de calcium. Bull. Soc. Chim. [3] **21**, 876.

Préparation et propriétés de l'azoture de calcium. Bull. Soc. Chim. [3] **21**, 881.

Sur les propriétés du calcium. Bull. Soc. Chim. [3] **21**, 897.

Préparation du lithium-ammonium, du calcium-ammonium et des amidures de calcium et de lithium. Bull. Soc. Chim. [3] **21**, 904.

Action de l'acétylène sur les métaux-ammoniums. Bull. Soc. Chim. [3] 21, 911.

Sur la couleur du carbure du calcium. Bull. Soc. Chim. [3] 21, 921.

Action de l'acide fluorhydrique et du fluor sur le verre. Compt. rend. 129, 799.

1900.

Sur la composition en volumes de l'acide fluorhydrique. Compt. rend. 130, 544; Bull. Soc. Chim. [3] 23, 269; Ann. Chim. Phys. [7] 19, 531.

Préparation et propriétés d'un perfluorure de manganèse. Compt. rend. 130, 622.

Action de l'acide fluorhydrique et du fluor sur le verre. Ann. Chim. Phys. [7] 19, 516; Bull. Soc. Chim. [3] 23, 261.

En commun avec M. P. Lebeau: Sur un nouveau corps gazeux: le perfluorure de soufre SF_6. Compt. rend. 130, 865.

En commun avec M. P. Lebeau: Sur la densité et l'analyse du perfluorure de soufre. Compt. rend. 130, 984.

Préparation du fluor par électrolyse dans un appareil en cuivre. Bul. Soc. Chim. [3] 23, 257.

Production d'ozone par la décomposition de l'eau au moyen du fluor. Bull. Soc. Chim. [3] 23, 259.

En commun avec M. Venturi: Étude du fluorure manganeux. Compt. rend. 130, 1158.

En commun avec M. P. Lebeau: Préparation, propriétés et analyse du fluorure de thionyle. Compt. rend. 130, 1436.

En commun avec M. Alfred Stock: Préparation et propriétés de deux borures de silicium: SiB_3 et SiB_6. Compt. rend. 131, 139; Ann. Chim. Phys. [7] 20, 433; Ber. 33, 2125.

Le fluor et ses composés. Paris 1900. 8. XII et 397 pages avec 1 portrait et 21 figures. — Autorisierte deutsche Ausgabe, übersetzt von Dr. Theodor Zettel. Berlin 1900. gr. 8. 356 Seiten mit 21 Abbildungen.

Préparation et propriétés des carbures de néodyme et de praséodyme. Compt. rend. 131, 595.

Sur l'existence des azotures de néodyme et de praséodyme. Compt. rend. 131, 865.

Étude du carbure de samarium. Compt. rend. 131, 924.

Der elektrische Ofen. 2. Auflage, mit einem Anhang: Nachträge zum elektrischen Ofen. Übersetzt von Dr. Theodor Zettel. Berlin 1900. gr. 8. 410 Seiten mit 42 Abbildungen.

1901.

Étude du carbure du samarium. Ann. Chim. Phys. [7] 22, 110.

En commun avec M. P. Lebeau: Sur un nouveau corps gazeux, le fluorure de sulfuryle SO_2F_2. Compt. rend. 132, 374.

Sur la préparation et les propriétés du sulfammonium. Compt. rend. 132, 510.

Nouveau traitement de la niobit. Préparation et propriétés de la fonte de niobium. Compt. rend. **133**, 20.

Description d'un nouveau four chauffé au moyen du chalumeau à oxygène et hydrogène. Ann. Chim. Phys. [7] **24**, 289.

Électrolyse du chlorure d'ammonium en solution dans l'ammoniac liquéfié. Compt. rend. **133**, 713.

Décomposition du calcium-ammonium et du lithium-ammonium par le chlorure d'ammonium. Compt. rend. **133**, 715.

Sur une nouvelle méthode de manipulation des gaz liquéfiés en tubes scellés. Compt. rend. **133**, 768.

Action des métaux ammoniums sur l'hydrogène sulfuré. Compt. rend. **133**, 771.

Étude de l'amalgame d'ammonium. Compt. rend. **133**, 803.

Sur l'ammonium. Arch. néerl. [2] **6**, 490.

Metallcarbide. Geol. Centralblatt **2**, 483; Rev. génér. d. Sc. **1901**, 946.

1902.

Préparation et propriétés de l'hydrure de potassium. Compt. rend. **134**, 18; Bull. Soc. Chim. [3] **27**, 1140.

Préparation et propriétés de l'hydrure de sodium. Compt. rend. **134**, 71; Bull. Soc. Chim. [3] **27**, 1144.

Sur quelques propriétés de la chaux en fusion. Compt. rend. **134**, 136; Bull. Soc. Chim. [3] **27**, 660; Ann. Chim. Phys. [7] **26**, 280.

Sur la préparation du tantale au four électrique et sur ses propriétés. Compt. rend. **134**, 211; Bull. Soc. Chim. [3] **27**, 434; Chem. News **85**, 279.

Sur une nouvelle synthèse de l'acide formique. Compt. rend. **134**, 261; Bull. Soc. Chim. [3] **27**, 1148.

Action de l'hydrure de potassium sur l'iodure d'éthyle et le chlorure de méthyle. Nouvelles préparations de l'éthane et du méthane. Compt. rend. **134**, 389; Bull. Soc. Chim. [3] **27**, 1152.

En commun avec M. W. Dilthey: Recherches sur le siliciure de calcium $CaSi_2$. Compt. rend. **134**, 503; Bull. Soc. Chim. [3] **27**, 1999; Ann. Chim. Phys. [7] **26**, 289; Ber. **35**, 1106.

En commun avec M. S. Smiles: Préparation et propriétés d'un nouvel hydrure de silicium. Compt. rend. **134**, 569; Bull. Soc. Chim. [3] **27**, 1190; Ann. Chim. Phys. [7] **27**, 5.

En commun avec M. P. Lebeau: Sur un nouveau corps gazeux: l'hexafluorure de soufre SF_6. Bull. Soc. Chim. [3] **27**, 230.

En commun avec M. P. Lebeau: Sur la densité et l'analyse de l'hexafluorure de soufre. Bull. Soc. Chim. [3] **27**, 236.

En commun avec M. P. Lebeau: Préparation, propriétés et analyse du fluorure de thionyle. Bull. Soc. Chim. [3] **27**, 240.

En commun avec M. P. Lebeau: Sur un nouvel oxyfluorure de soufre, le fluorure de sulfuryle, SO_2F_2. Bull. Soc. Chim. [3] **27**, 246.

Sur une nouvelle méthode de manipulation des gaz liquéfiés en tubes scellés. Bull. Soc. Chim. [3] **27**, 420.

En commun avec M. P. Lebeau: Étude des fluorures et oxyfluorures de soufre. Ann. Chim. Phys. [7] **26**, 145.

Décomposition du calcium-ammonium et du lithium-ammonium par le chlorure d'ammonium. Bull. Soc. Chim. [3] **27**, 423.

Électrolyse du chlorure d'ammonium en solution dans l'ammoniac liquéfié. Bull. Soc. Chim. [3] **27**, 425.

Action des métaux-ammoniums sur l'hydrogène sulfuré. Bull. Soc. Chim. [3] **27**, 427.

Nouveau traitement de la niobite. Préparation et propriétés de la fonte de niobium. Bull. Soc. Chim. [3] **27**, 429.

Étude du siliciure de lithium. Compt. rend. **134**, 1083; Bull. Soc. Chim. [3] **27**, 1203.

Sur les matières colorantes des figures de la grotte de Font-de-Gaume. Compt. rend. **134**, 1539.

En commun avec M. S. Smiles: Nouvelles recherches sur l'hydrure de silicium liquide Si_2H_6. Compt. rend. **134**, 1549; Bull. Soc. Chim. [3] **27**, 1195.

En commun avec M. S Smiles: Sur quelques propriétés nouvelles du silicium amorphe. Compt. rend. **134**, 1552; Bull. Soc. Chim. [3] **27**, 1998.

Sur la préparation et les propriétés du sulfammonium. Bull. Soc. Chim. [3] **27**, 652.

En commun avec M. H. Holt: Préparation et propriétés d'un siliciure de vanadium. Compt. rend. **135**, 78.

En commun avec M. F. Dupont: Congrès international, 4., de Chimie appliquée, tenu à Paris du 23 au 28 juillet 1900. Compte-rendu in extenso.

Étude sur l'amalgame d'ammonium. Bull. Soc. Chim. [3] **27**, 714.

En commun avec M. H. Holt: Préparation et propriétés d'un nouveau siliciure de vanadium. Compt. rend. **135**, 493.

En commun avec M. Holt: Étude des siliciures de vanadium. Ann. Chim. Phys. [7] **27**, 277.

Étude du pentafluorure d'iode. Compt. rend. **135**, 563.

Synthèse des hydrosulfites alcalins et alcalino-terreux anhydres. Compt. rend. **135**, 647.

Préparation et propriétés des hydrures de potassium et de sodium. Ann. Chim. Phys. [7] **27**, 349.

Sur la température d'inflammation et sur la combustion, dans l'oxygène, des trois variétés de carbone. Compt. rend. **135**, 921.

Sur la présence de l'argon, de l'oxyde de carbone et des carbures d'hydrogène dans les gaz des fumerolles du Mont-Pelé à la Martinique. Compt. rend. **135**, 1085.

Sur la présence de l'argon dans le gaz de la source Bordeu à Luchon, et sur la présence du soufre libre dans l'eau sulfureuse de la grotte et dans les vapeurs de humage. Compt. rend. **135**, 1278.

Sur une nouvelle préparation de l'hydrure de silicium Si_2H_6. Compt. rend. **135**, 1284.

1903.

Étude du pentafluorure d'iode. Bull. Soc. Chim. [3] **29**, 6.

Synthèse des hydrosulfites alcalins et alcalino-terreux anhydres. Bull. Soc. Chim. [3] **29**, 10.

En commun avec M. A. Holt: Préparation et propriétés d'un siliciure de vanadium. Bull. Soc. Chim. [3] **29**, 16.

En commun avec M. A. Holt: Préparation et propriétés d'un nouveau siliciure de vanadium. Bull. Soc. Chim. [3] **29**, 20.

Sur une matière colorante des figures de la grotte de La Mouthe. Compt. rend. **136**, 144.

Sur la température d'inflammation et sur la combustion, dans l'oxygène, des trois variétés de carbone. Bull. Soc. Chim. [3] **29**, 101.

Préparation et propriétés des hydrures de rubidium et de césium. Compt. rend. **136**, 587; Bull. Soc. Chim. [3] **29**, 444.

Sur la non-conductibilité électrique des hydrures métalliques. Compt. rend. **136**, 591; Bull. Soc. Chim. [3] **29**, 448.

En commun avec M. J. Dewar: Sur la solidification du fluor et sur la combinaison à — 252°,5 du fluor solide et de l'hydrogène liquide. Compt. rend. **136**, 641; Bull. Soc. Chim. [3] **29**, 432.

Étude de la combinaison de l'acide carbonique et de l'hydrure de potassium. Compt. rend. **136**, 723; Bull. Soc. Chim. [3] **29**, 449.

En commun avec M. J. Dewar: Sur l'affinité à basse température; réactions du fluor liquide à — 187°. Compt. rend. **136**, 785.

En commun avec M. J. Dewar: Sur quelques combinaisons du fluor liquide à la température de — 187°. Bull. Soc. Chim. [3] **29**, 429.

Sur la présence de l'argon, de l'oxyde de carbone et des carbures d'hydrogène dans les gaz des fumerolles du Mont-Pelé à la Martinique. Bull. Soc. Chim. [3] **29**, 434.

Sur la présence de l'argon dans les gaz de la source Bordeu à Luchon, et sur la présence du soufre libre dans l'eau sulfureuse de la grotte et dans les vapeurs de humage. Bull. Soc. Chim. [3] **29**, 437.

Sur une nouvelle préparation de l'hydrure de silicium Si_2H_6. Bull. Soc. Chim. [3] **29**, 443.

Préparation et propriétés du césium-ammonium et du rubidium-ammonium. Compt. rend. **136**, 1177.

Action de l'acétylène sur le césium-ammonium et sur le rubidium-ammonium. Préparation et propriétés des carbures acétyléniques C_2Cs_2, C_2H_2— C_2Rb_2, C_2H_2 et des carbures de césium et de rubidium. Compt. rend. **136**, 1217.

Préparation des carbures et des acétylures acétyléniques par l'action du gaz acétylène sur les hydrures alcalins et alcalino-terreux. Compt. rend. **136**, 1522.

Unsere Kenntnisse der Metallhydride. Vortrag, gehalten auf dem V. Internationalen Kongresse für angewandte Chemie zu Berlin; Revue gén. Chim. pure et appl. [5] **6**, 277.

En commun avec M. Wilhelm Manchot: Préparation et propriétés d'un siliciure de ruthénium. Compt. rend. **137**, 229; Ber. **36**, 2993.

En commun avec M. A. Kouznetzow: Sur un carbure double de chrome et de tungstène. Compt. rend. **137**, 292.

Description d'un nouvel appareil pour la préparation des gaz. Compt. rend. **137**, 363.

Action d'une trace d'eau sur la décomposition des hydrures alcalins par l'acétylène. Compt. rend. **137**, 463.

Sur la température d'inflammation et sur la combustion lente du soufre dans l'oxygène et dans l'air. Compt. rend. **137**, 547.

Sur le dosage de l'argon dans l'air atmosphérique. Compt. rend. **137**, 600.

En commun avec M. A. Rigaut: Nouvelle préparation de l'argon. Compt. rend. **137**, 773.

En commun avec M. Binet du Jassoneix: Recherches sur la densité du chlore. Compt. rend. **137**, 1198.

1904.

En commun avec M. Binet du Jassoneix: Nouvelle méthode pour la détermination de la densité des gaz; densité du chlore. Ann. Chim. Phys. [8] **1**, 145.

Action du carbone sur la chaux vive à la température de fusion du platine. Compt. rend. **138**, 243; Bull. Soc. Chim. [3] **31**, 1006.

En commun avec M. F. Siemens: Sur la solubilité du silicium dans le zinc et dans le plomb. Compt. rend. **138**, 657; Bull. Soc. Chim. [3] **31**, 1008; Ber. **37**, 2086.

Sur un nouveau mode de formation du carbure de calcium. Compt. rend. **138**, 661.

Classification des corps simples. Rev. gén. Chim. pure et appl. **7**, 73 und 97; Traité de Chimie Minérale, Paris, **1**, 1. Autorisierte deutsche Ausgabe von Dr. Th. Zettel, Berlin.

Nouvelles recherches sur la densité du fluor. Compt. rend. **138**, 728 Bull. Soc. Chim. [3] **31**, 993.

Sur quelques constantes physiques des fluorures de phosphore. Compt. rend. **138**, 789; Bull. Soc. Chim. [3] **31**, 1004.

Sur la présence de l'argon dans les gaz des fumerolles de la Guadeloupe. Compt. rend. **138**, 936; Bull. Soc. Chim. [3] **31**, 1001.

En commun avec M. F. Siemens: Action du silicium sur l'eau à une température voisine de 100°. Compt. rend. **138**, 939; Bull. Soc. Chim. [3] **31**, 1012; Ber. **37**, 2395.

Traité de Chimie Minérale. Avec la collaboration de MM. Aloy, André, Auger, Brochet, Chabrié, Charpy, Chavanne, A. Colson, Copaux, Defacqz, de Forcrand, Engel, Étard, Fonzes-Diacon, H. Gautier, Giran, Hébert, Lebeau, Le Chatelier, G. Lemoine, Lemoult, Lindet, Massol, Metzner, Moniotte, Péchard, Sabatier, Thomas, Urbain, Verneuil, Vigouroux, Vogt. — Secrétaire de la rédaction Marcel Guichard. Paris, Masson et Cie. Vol. I, 1 und III, 1.

Préparation et propriétés du césium-ammonium et du rubidium-ammonium. Bull. Soc. Chim. [3] **31**, 549.

Action de l'acétylène sur le césium-ammonium et sur le rubidium-ammonium. Préparation et propriétés des acétylures acétyléniques C_2Cs_2, C_2H_2, C_2Rb_2, C_2H_2 et des carbures de césium et de rubidium. Bull. Soc. Chim. [3] **31**, 551.

Préparation des carbures et des acétylures acétyléniques par l'action du gaz acétylène sur les hydrures alcalins et alcalino-terreux. Bull. Soc. Chim. [3] **31**, 556.

En commun avec M. Wilhelm Manchot: Préparation et propriétés d'un siliciure de ruthénium. Bull. Soc. Chim. [3] **31**, 559; Ann. Chim. Phys. [8] **2**, 285.

En commun avec M. A. Kouznetzow: Sur un carbure double de chrome et de tungstène. Bull. Soc. Chim. [3] **31**, 562.

Sur l'électrolyse du chlorure de calcium. Compt. rend. **138**, 1194.

En commun avec M. F. Siemens: Étude sur la solubilité du silicium dans l'argent. Sur une variété de silicium cristallisé soluble dans l'acide fluorhydrique. Compt. rend. **138**, 1299; Bull. Soc. Chim. [3] **31**, 1015; Ber. **37**, 2540.

Description d'un nouvel appareil pour la préparation des gaz purs. Bull. Soc. Chim. [3] **31**, 714.

Action d'une trace d'eau sur la décomposition des hydrures alcalins par l'acétylène. Bull. Soc. Chim. [3] **31**, 720.

Sur la température d'inflammation et sur la combustion lente du soufre dans l'air et dans l'oxygène. Bull. Soc. Chim. [3] **31**, 723.

Sur le dosage de l'argon dans l'air atmosphérique. Bull. Soc. Chim. [3] **31**, 729.

En commun avec M. A. Rigaut: Nouvelle préparation de l'argon. Bull. Soc. Chim. [3] **31**, 735.

En commun avec M. K. Hoffmann: Sur un nouveau carbure de molybdène MoC. Compt. rend. **138**, 1558; Bull. Soc. Chim. [3] **31**, 1018; Ber. **37**, 3324.

En commun avec M. O'Farrelley: Sur la distillation d'un mélange de deux métaux. Compt. rend. **138**, 1659; Bull. Soc. Chim. [3] **31**, 1022.

En commun avec M. A. Rigaut: Sur l'emploi du calcium pour la préparation de l'argon. Ann. Chim. Phys. [8] **2**, 433.

En commun avec M. Binet du Jassoneix: Recherches sur la densité du chlore. Bull. Soc. Chim. [3] **31**, 997.

Sur la préparation à l'état de pureté du trifluorure de bore et du tétrafluorure de silicium et sur quelques constantes physiques de ces composés. Compt. rend. **139**, 711.

Traité de Chimie Minérale. Vol. I, 2 und III, 2.

La chimie minérale; ses relations avec les autres sciences. Rev. gén. Chim. pure et appl. **7**, 413.

Nouvelles recherches sur la météorite de Cañon Diablo. Compt. rend. **139**, 773.

1905.

En commun avec M. F. Osmond: Étude micrographique de la météorite de Cañon Diablo. Compt. rend. **140**, 71.

En commun avec M. Chavanne: Sur quelques constantes physiques du calcium et sur l'amalgame de calcium. Compt. rend. **140**, 122.

Sur l'augmentation de volume de la fonte liquide, saturée de carbone au four électrique, au moment de la solidification. Compt. rend. **140**, 185.

Sur quelques expériences nouvelles relatives à la préparation du diamant. Compt. rend. **140**, 277.

Étude du siliciure de carbone de la météorite de Cañon Diablo. Compt. rend. **140**, 405.

En commun avec M. Chavanne: Sur quelques constantes du méthane pur et sur l'action du méthane solide sur le fluor liquide. Compt. rend. **140**, 407.

Sur une nouvelle synthèse de l'acide oxalique. Compt. rend. **140**, 1209.

Sur les variétés allotropiques de carbone. Rev. gén. Chim. pure et appl. [7] **8**, 157.

Nouvelles recherches sur la reproduction du diamant. Ann. Chim. Phys. [8] **5**, 174.

En commun avec M. Martinsen: Préparation et propriétés du chlorure et du bromure de thorium. Compt. rend. **140**, 1510.

En commun avec M. Paul Lebeau: Action du fluor sur les composés oxygénés de l'azote. Compt. rend. **140**, 1573.

En commun avec M. Paul Lebeau: Sur la préparation et les propriétés du fluorure d'azotyle. Compt. rend. **140**, 1621.

Sur quelques réactions fournies par les hydrures alcalins et alcalino-terreux. Ann. Chim. Phys. [8] **6**, 289.

Action d'une trace d'eau sur la décomposition des hydrures alcalins par l'anhydride carbonique et l'acétylène. Ann. Chim. Phys. [8] **6**, 323.

Traité de Chimie Minérale Vol. II, 1 und IV, 1.

Sur la distillation du cuivre. Compt. rend. **141**, 853.

Sur la distillation de l'or, des alliages d'or et de cuivre, d'or et d'étain et sur une nouvelle préparation du pourpre de Cassius. Compt. rend. **141**, 977.

1906.

Sur l'ébullition de l'osmium, du ruthénium, du platine, du palladium, de l'iridium et du rhodium. Compt. rend. **142**, 189; Bull. Soc. Chim. [3] **35**, 272.

Sur l'ébullition et la distillation du nickel, du fer, du manganèse, du chrome, du molybdène, du tungstène et de l'uranium. Compt. rend. **142**, 425; Bull. Soc. Chim. [3] **35**, 944.

Sur la distillation du titane et sur la température du soleil. Compt. rend. **142**, 673; Bull. Soc. Chim. [3] **35**, 950.

Traité de Chimie Minérale. Vol. II, 2 und VI, 2.

Sur la distillation du cuivre. Bull. Soc. Chim. [3] **35**, 261.

Sur la distillation de l'or, des alliages d'or et de cuivre, d'or et d'étain et sur une nouvelle préparation du pourpre de Cassius. Bull. Soc. Chim. [3] **35**, 265.
Sur la préparation des gaz purs. Ann. Chim. Phys. [8] **8**, 74.
Sur les points de fusion et d'ébullition des fluorures de phosphore, de silicium et de bore. Ann. Chim. Phys. [8] **8**, **84**.
Sur la distillation des corps simples. Ann. Chim. Phys. [8] **8**, 145.
Traité de Chimie Minérale Vol. V.
En commun avec M. Hönigschmid: Sur la préparation du thorium. Ann. Chim. Phys. [8] **8**, 182; Monatsh. f. Chem. **27**, 685.
En commun avec M. Paul Lebeau: Action du fluor sur les composés oxygénés de l'azote. Fluorure d'azotyle. Ann. Chim. Phys. [8] **9**, 221.

1907.

En commun avec M. Tosio Watanabe: Sur la distillation des alliages d'argent et de cuivre, d'argent et d'étain, d'argent et de plomb. Compt. rend. **144**, 16.
Über die Destillation des Nickels und des Kobalts. Lieb. Ann. **351**, 510.
Sur les gaz contenus dans le soufre. Ann. Chim. Phys. [8] **10**, 433.
Sur une propriété de l'amalgame de platine. Compt. rend. **144**, 593.
Recherches sur l'ammonium. Compt. rend. **144**, 790.

Anmerkungen und Literaturangaben.

[1]) Ber. 39 (1906), 4491.

[2]) Die meisten hier gebrachten persönlichen Notizen über Henri Moissans Leben verdanke ich meinem Vetter, Herrn Privatdozenten Dr. Walther Dilthey, der das Glück gehabt hat, Moissan als Schüler näher treten zu können. Vergl. auch noch: F. W. Küster, Chem. Ztg. 30 (1906), 1219, Alfred Stock, Chem. Ztg. 31 (1907), 311, und E. Wedekind, Z. angew. Chem. 20 (1907), 515.

[3]) Vergl. hinzu die interessanten Schilderungen, die Ferdinand Henrich von Justus Liebigs Lehr- und Wanderjahren gegeben hat. Sitzungsberichte der physikalisch-medizinischen Sozietät in Erlangen, 35 (1903), 125.

[4]) Vergl. dessen bekannte „Geschichte der Chemie von den ältesten Zeiten bis zur Gegenwart, zugleich Einführung in das Studium der Chemie." Leipzig. Verlag von Veit & Comp., 1905.

[5]) Die von Moissan in dem Bulletin de la Société Chimique de Paris und in den Annales de Chimie et de Physique publizierten Abhandlungen bringen allerdings meist nur Wiederholungen oder zusammenfassende Schilderungen der in den Comptes rendus hebdomadaires de l'Académie des Sciences veröffentlichten Untersuchungen, enthalten aber oft auch wertvolle Nachträge; besonders seine Veröffentlichungen in den Annales de Chimie et de Physique gestatten dem Geschichtsforscher, Schlüsse auf den inneren Zusammenhang der Arbeiten Moissans zu ziehen.

[6]) Bezeichnend für den schon im Jahre 1873 herrschenden Zustand der anorganischen Chemie in Deutschland ist folgende von O. Brunck (a. a. O.) erzählte Tatsache: „Theodor Scheerer, der an der Freiberger Bergakademie den Lehrstuhl für Chemie inne hatte und auch Eisenhüttenkunde las, war seit längerer Zeit leidend und trug sich mit dem Gedanken, seine Professur niederzulegen. Zeuner, ein Schüler Julius Weisbachs, den man wenige Jahre zuvor von Zürich nach Freiberg als Direktor der Bergakademie berufen hatte, war eben mit der Durchführung seines Reorganisationsprogrammes der alten Hochschule zu Ende gelangt. Er beantragte nun, daß neben der bestehenden Professur für anorganische und analytische Chemie noch eine zweite für angewandte Chemie errichtet werden solle, deren Inhaber chemische Technologie, Eisenhütten- und Salinenkunde zu lesen habe. Für diese letztere Professur hatte Zeuner Clemens Winkler ins Auge gefaßt, auf den er von Kolbe in Leipzig aufmerksam gemacht worden war, während man für die ersten einen Schüler Wöhlers zu gewinnen suchte. In einem Briefe an seinen Freund Scheerer erklärte jedoch dieser, daß er nicht in der Lage sei, einen geeigneten Vorschlag zu machen. Die jüngeren Chemiker seien alle „zu sehr von der organischen Chemie infiziert, und die wenigen älteren, die in Frage kommen könnten, seien in so günstigen Positionen, daß sie schwerlich geneigt seien, einem Rufe nach Freiberg Folge zu leisten."

[7]) Compt. rend. **145** (1907), 961.

[8]) „Der préparateur" ist eine Art Vorlesungsassistent; er hat gleichzeitig die Verwaltung des Instituts sowie die Ausgabe der Materialien unter sich und spielt im Laboratorium meist eine wichtige Rolle.

[9]) Der „Rapport fait, au nom de la Section de Chimie, sur les recherches de M. Moissan relatives a l'isolement du fluor" ist von Debray verfaßt, der Académie des Sciences am 2. November 1886 vorgelegt und in deren Comptes rendus hebdomadaires **103** (1886), 850 veröffentlicht worden.

[10]) a. a. O.

[11]) Aus dem von Moissan persönlich geschriebenen Vorworte zur französischen Ausgabe seines Buches „Le fluor et ses composés."

[12]) Vergl. Anm. 11.

[13]) Auf dem Titelblatte des neunten Bandes der siebenten Serie der Annales des Chimie et de Physique, deren Redakteure früher Männer wie Lavoisier, Berthollet, de Fourcroy, Vauquelin, Gay-Lussac, Thénard, Dumas, Pelouze, Wurtz u. a. gewesen waren, wird Moissan zum ersten Male als Mitherausgeber genannt.

[14]) Aus dem von Moissan selbst geschriebenen Vorworte zur französischen Ausgade seines Buches „Le four électrique".

[15]) Compt. rend. **78** (1874), 1112.

[16]) Pogg. Ann. **3** (1825), 31.

[17]) Compt. rend. **55** (1862), 350.

[18]) Compt. rend. **45** (1857), 1018.

[19]) Compt. rend. **70** (1870), 1103 und 1201.

[20]) Compt. rend. **80** (1875), 788.

[21]) Compt. rend. **84** (1877), 1296; **86** (1878), 600; **88** (1879), 180; **89** (1879), 176; **90** (1880), 817 und 1357; **92** (1881), 792 und 1051; **93** (1881), 1079; **97** (1883), 96; **98** (1884), 1581; Bull. Soc. Chim. [2] **31** (1879), 149; **34** (1880), 70; **37** (1882), 296; **43** (1885), 6; Ann. Chim. Phys. [5] **21** (1880), 199; **25** (1882), 401; [6] **4** (1885), 136; **5** (1885), 568.

[22]) Pogg. Ann. **112** (1861), 445.

[23]) J. Chem. Soc. **1** (1863), 378.

[24]) Ann. Chim. Phys. [3] **46** (1856), 182.

[25]) Bull. Soc. Chim. [2] **34** (1880), 69. — Diese Abhandlung trägt merkwürdigerweise den Titel „Préparation des acides sélénhydrique et bromhydrique“, in der Mitteilung selbst werden aber neue Verfahren zur Darstellung von Selen- und Jodwasserstoff beschrieben.

[26]) J. prakt. Chem. **29** (1843), 175.

[27]) Compt. rend. **29** (1844), 609 und 734; Ann. Chim. Phys. [3] **12** (1844), 528.

[28]) Dessen Jahresbericht **25**, 307.

[29]) Lieb. Ann. **43** (1842), 135.

[30]) Ann. Chim. Phys. [5] **24** (1881), 178.

[31]) Ich habe, da die vorliegende Skizze ja nur die Geschichte Henri Moissans bringen soll, ausschließlich die Versuche älterer Forscher, die vor Moissan auf gleichen Gebieten gearbeitet haben, erwähnt.

[32]) Compt. rend. **99** (1884), 655; Bull. Soc. Chim. [2] **43** (1885), 2; Ann. Chim. Phys. [6] **6** (1885), 433.

[33]) Betr. die geschichtlichen Notizen vergl. Ernst von Meyer, a. a. O., Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie, VI. Auflage, (1872), I. Band, II. Abteilung, S. 428 und Henri Moissan, Ann. Chim. Phys. [5] **12** (1887), 472.

[34]) Ber. Berliner Akad. **1768**, 3.

[35]) Opusc. **20**, 1 und 242.

[36]) Ann. Chim. **69** (1809), 204.

[37]) Die Briefe Ampères sind erst 1885 aus dem Archiv der Académie des Sciences in den Ann. Chim. Phys. [6] **4** (1885), 5, die Schreiben Davys aber schon 1816 von Ampère in der Abhandlung „D'une classification naturelle pour les corps simples“, Ann. Chim. Phys. **2** (1816), 21, veröffentlicht worden.

[38]) Phil. Trans. **103** (1813), 263; **104** (1814), 62; Ann. Chim. 88 (1813), 271.

[39]) Schon Gay-Lussac und Thénard hatten unter den ätzenden Wirkungen der Fluorwaserstoffdämpfe zu leiden gehabt, und Davy erkrankte infolge der Einatmung dieser Dämpfe sehr schwer. Auch den Gebrüder Knox ging es ähnlich; der eine von ihnen berichtet, daß er drei Jahre in Neapel habe zubringen müssen, um sich einigermaßen von den unheilvollen Wirkungen, welche die Flußsäure auf seine Atmungsorgane ausgeübt habe, zu erholen, daß er aber trotzdem noch recht leidend zurückgekehrt sei. Louyet, der bei seinen Untersuchungen trotz der eindringlichen Warnung, die Davy für alle Chemiker geschrieben

hatte, irgendwelche auch nur einigermaßen genügende Vorsichtsmaßregeln unterließ, bezahlte seine Hingebung an die Wissenschaft mit dem Leben; der furchtbaren Wirkung der wasserfreien Flußsäure fiel schließlich auch noch Nicklés im Jahre 1869 zum Opfer.

[40]) Ann. Chim. Phys. **55** (1834), 443.

[41]) Proc. Roy. Irish Acad. **1** (1841), 54.

[42]) Moissan schreibt hierzu: „*Le principale objection à faire à leurs expériences repose sur ce fait, que le fluorure d'argent employé n'était pas sec. Il est en effet très difficile de déshydrater complètement les fluorures de mercure et d'argent. De plus, nous verrons, par les recherches de M. Fremy, que l'action du chlore sur les fluorures tend plutôt à former des produits d'addition des fluochlorures, qu'à chasser le fluor et à le mettre en liberté.*“ (Ann. Chim. Phys. [6] **12** (1887), 479).

[43]) Compt. rend. **23** (1846), 962.

[44]) Diese Arbeit kritisiert Moissan wie folgt: „*Les objections que l'on peut faire aux recherches des frères Knox s'appliquent aussi aux travaux de Louyet. M. Fremy a demontré que le fluorure de mercure préparé par le procédé de Louyet renfermait encore une notable quantité d'eau. Aussi les résultats obtenus étaient assez variables. Le gaz recueilli était un mélange d'air, de chlore et d'acide fluorhydrique dont les propriétés se modifiaient suivant la durée de la préparation.*“ (Ann. Chim. Phys. [6] **12** (1887), 479).

[45]) Ann. Chim. Phys. [3] **47** (1856), 5.

[46]) Die meisten dieser Versuche wurden in Platingefäßen bei ziemlich hohen Temperaturen ausgeführt.

[47]) Auf diese Tatsache hatte übrigens schon Louyet hingewiesen.

[48]) Phil. Trans. **159** (1869), 173.

[49]) Moissan bemerkt zu dieser Abhandlung Gores: „*Son Mémoire est d'une exactitude remarquable*“. (Ann. Chim. Phys. [6] **12** (1887), 482).

[50]) Phil. Trans. **160** (1870), 227; **161** (1871), 321.

[51]) Vergl. auch noch die Arbeiten von Kämmerer, J. prakt. Chem. **85** (1862), 452, von Pfaundler, Ber. Wiener Akad. **46** (1863), 258, und von Guntz, Ann. Chim. Phys. [6] **3** (1884), 5.

[52]) Ann. Chim. Phys. [6] **12** (1887), 472.

[53]) Compt. rend. **99** (1884), 655; Bull. Soc. Chim. [2] **43** (1885), 2; Ann. Chim. Phys. [6] **6** (1885), 433.

[54]) Phil. Trans. **1813**, 263.

[55]) Ann. Chim. Phys. **31** (1826), 435 in einem an Arago gerichteten Briefe.

[56]) Chem. News **32** (1875), 258.

[57]) Moissan scheinen die Chemical News nicht im Originale vorgelegen zu haben, denn er zitiert in seiner Abhandlung, Ann. Chim. Phys. [6] **6** (1885), 434, nur die erste Angabe von Mac Ivor, Chem. News **32** (1875), 232, nicht aber die kurz hinterher, Chem. News **32** (1875), 258, erfolgte Berichtigung.

[58]) Ann. Chim. Phys. **31** (1826), 433.

[59]) Chem. News **30** (1874), 169.
[60]) Compt. rend. **99** (1884), 874.
[61]) Compt. rend. **99** (1884), 970; Bull. Soc. Chim. [2] **43** (1885), 2; Ann. Chim. Phys. [6] **6** (1885), 433.
[62]) Compt. rend. **100** (1885), 272; Bull. Soc. Chim. [2] **43** (1885), 2; Ann. Chim. Phys. [6] **6** (1885), 433.
[63]) Compt. rend. **100** (1885), 81; Bull. Soc. Chim. [2] **43** (1885), 262; Ann. Chim. Phys. [6] **6** (1885), 358.
[64]) Compt. rend. **100** (1885), 1348; Ann. Chim. Phys. [6] **6** (1885), 468.
[65]) Compt. rend. **113** (1891), 75; Ann. Chim. Phys. [6] **24** (1891), 548.
[66]) Ann. Chim. Phys. [4] **2** (1864), 58.
[67]) Lieb. Ann. **182** (1876), 201; Proc. Roy. Soc. **25** (1877), 122.
[68]) Compt. rend. **101** (1885), 1490.
[69]) Ann. Chim. Phys. [3] **47** (1856), 5.
[70]) Compt. rend. **102** (1886), 763.
[71]) Compt. rend. **102** (1886), 1245.
[72]) Compt. rend. **99** (1884), 655.
[73]) Vergl. S. 328.
[74]) Compt. rend. **102** (1886), 1543; **103** (1886), 202 und 256.
[75]) Compt. rend. **103** (1886), 1257.
[76]) Lieb. Ann. **182** (1876), 201.
[77]) Ann. Chim. Phys. [6] **12** (1887), 472.
[78]) Vergl. S. 328 ff.
[79]) Compt. rend. **102** (1886), 763; vergl. auch S. 332.
[80]) Compt. rend. **99** (1884), 874; vergl. auch S. 329.
[81]) Vergl. das S. 305 geschilderte Erlebnis, das Moissan in seiner Abhandlung vollständig übergeht.
[82]) Ann. Chim. Phys. [3] **47** (1856), 5.
[83]) Moissan hatte zunächst geglaubt, mit viel stärkeren Strömen arbeiten zu müssen, und infolgedessen eine Batterie von 50 großen Bunsen-Elementen verwendet; er erkannte aber bald, daß Ströme von solcher Intensität überflüssig, ja infolge der eintretenden Temperaturerhöhung sogar schädlich sind.
[84]) Vergl. S. 334.
[85]) Vergl. S. 342.
[86]) Mit diesen Worten beschließt Moissan seine „*Recherches sur l'isolement du fluor.*"
[87]) Compt. rend. **106** (1888), 547.
[88]) Pogg. Ann. **1** (1824), 1 und 169; **2** (1824), 111; **4** (1825), 1 und 117.
[89]) Ann. Chim. Phys. [3] **47** (1856), 5.
[90]) Compt. rend. **45** (1857), 553.
[91]) Lieb. Ann. **100** (1856), 96.
[92]) Americ. J. of sci. (Sill.) [2] **37** (1864), 355.
[93]) J. Chem. Soc. [2] **7** (1869), 372.
[94]) Compt. rend. **97** (1883), 256.
[95]) Opusc. **2**, 137.

[96]) A. Gehl. 2, 351.
[97]) J. prakt. Chem. 19 (1840), 314.
[98]) Compt. rend. 88 (1879), 398.
[99]) Compt. rend. 107 (1888), 260.
[100]) Compt. rend. 107 (1888), 992.
[101]) Vergl. auch Moissans diesbezügliche Abhandlung in Bull. Acad. Méd. [3] 23 (1890), 296.
[102]) Compt. rend. 107 (1888), 1155.
[103]) Ann. Chim. Phys. 61 (1836), 193.
[104]) Zu gleicher Zeit wie Moissan und Meslans hatten auch T. Lawson und N. Collie, J. Chem. Soc. 53 (1888), 626, Methylfluorid dargestellt und näher untersucht; über die Priorität der Entdeckung, die Collie für sich in Anspruch nehmen zu können glaubte, entspann sich zwischen ihm, Chem. News 59 (1889), 64; J. Chem. Soc. 55 (1889), 110, und Moissan und Meslans, Bull. Soc. Chim. [3] 2 (1889), 198, eine Kontroverse.
[105]) Compt. rend. 109 (1889), 209.
[106]) Ann. Chim. Phys. [6] 23 (1891), 570.
[107]) Ann. Chim. Phys. [3] 47 (1856), 44.
[108]) Ann. Chim. Phys. [6] 12 (1887), 472.
[109]) Compt. rend. 109 (1889), 807; Ann. Chim. Phys. [6] 24 (1891), 282.
[110]) Ann. Chim. Phys. [3] 47 (1856), 38.
[111]) J. Pharm. Chim. [5] 20 (1889), 433.
[112]) Compt. rend. 109 (1889), 862.
[113]) Vergl. S. 348.
[114]) Compt. rend. 109 (1889), 937.
[115]) Ann. Chim. Phys. [4] 28 (1873), 34.
[116]) Ann. Chim. Phys. [6] 19 (1890), 280 und 286.
[117]) Compt. rend. 110 (1890), 276.
[118]) Die Frage nach der Existenz von Kohlenstoff-Fluor-Verbindungen war damals aktuell. Zu gleicher Zeit wie Moissan beschäftigte sich auch Guntz mit der Einwirkung von Kohlenstofftetrachlorid auf Metallfluoride, und C. Chabrié berichtete in derselben Sitzung wie Moissan, am 2. Februar 1890, Compt. rend. 110 (1890), 279, der Académie des Sciences über die Fluoride CF_4 und C_2F_4, die er bei der Einwirkung von Tetrachlormethan, bzw. von Tetrachloraethylen auf Silberfluorid erhalten hatte. An dem gleichen Tage besprach Berthelot, Compt. rend. 110 (1890), 279, eine Prioritätsfrage, indem er ausführte, daß Moissan ihm vor mehr als einem Jahre von seinen Untersuchungen über die Einwirkung von Fluor auf die verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffs bereits Mitteilung gemacht, und daß ihm zu derselben Zeit Guntz über seine ersten die Umsetzung von Kohlenstofftetrachlorid und Silberfluorid betreffenden Versuche berichtet habe. So gewissermaßen zum Schiedsrichter zwischen Moissan und Guntz erwählt, habe es ihm geschienen, als ob Moissan in den Untersuchungen die weitesten Fortschritte gemacht und daher das meiste Recht habe, weiter auf diesem Gebiete zu

arbeiten; auf diesen Entscheid hin habe Guntz auf die Fortsetzung seiner Versuche verzichtet.

[119]) Compt. rend. **110** (1890), 951.

[120]) Bull. Soc. Chim. [3] **4** (1890), 260.

[121]) Vergl. S. 333.

[122]) Ann. Chim. Phys. **27** (1824), 53, 167 und 287.

[123]) Ann. Chim. Phys. [3] **25** (1849), 291.

[124]) Ann. Chim. Phys. [3] **27** (1849), 15.

[125]) Ann. Chim. Phys. [3] **55** (1859), 169.

[126]) Compt. rend. **51** (1860), 299.

[127]) Compt. rend. **111** (1890), 570.

[128]) Compt. rend. **111** (1890), 669.

[129]) Lieb. Ann. **46** (1843), 344.

[130]) Ber. Wien. Akad. **41** (1860), 725.

[131]) J. prakt. Chem. **99** (1866), 7.

[132]) Bull. Soc. Chim. [2] **5** (1866), 334.

[133]) Ber. Wien. Akad. **11** (1853), 16; J. prakt. Chem. **89** (1863), 449; **103** (1868), 304.

[134]) Ber. **14** (1881), 1144.

[135]) Bull. Soc. Chim. [3] **5** (1891), 152.

[136]) Vergl. S. 376.

[137]) J. Pharm. Chim. [5] **23** (1891), 329.

[138]) Chem. News **23** (1871), 13.

[139]) Vergl. S. 331.

[140]) Vergl. S. 333.

[141]) Bull. Soc. Chim. [3] **5** (1891), 454.

[142]) Bull. Soc. Chim. [2] **14** (1870), 97.

[143]) Bull. Soc. Chim. [3] **5** (1891), 458.

[144]) J. Chem. Soc. **53** (1888), 755.

[145]) Proc. Roy. Soc. **25** (1877), 122.

[146]) Chem. News **44** (1881), 164.

[147]) Vergl. S. 325.

[148]) J. Pharm. Chim. [5] **23** (1891), 489.

[149]) Man vergl. dessen Lehrbuch der Chemie, deutsche Ausgabe, übersetzt von F. Wöhler.

[150]) Traité de Chimie appliqué aux arts.

[151]) Bull. Soc. Chim. [3] **5** (1891), 880.

[152]) Vergl. S. 350.

[153]) Ann. Chim. Phys. [6] **24** (1891), 224.

[154]) Vergl. S. 349ff.

[155]) Chem. News **71** (1895), 51.

[156]) Compt. rend. **120** (1895), 966; Bull. Soc. Chim. [3] **13** (1895), 973; Ann. Chim. Phys. [7] **8** (1896), 141.

[157]) Compt. rend. **124** (1897), 1202.

[158]) Vergl. S. 349ff.

[159]) Proc. Chem. Soc. **11** (1895), 321; Proc. Roy. Soc. **40** (1896), 57, 283, 358 und 425.

[160]) Compt. rend. **125** (1897), 505; Bull. Soc. Chim. [3] **17** (1897), 929.

[161]) Compt. rend. **124** (1897), 1202; **125** (1897), 505; Bull. Soc. Chim. [3] **17** (1897), 929; Proc. Chem. Soc. **13** (1897), 175.

[162]) Compt. rend. **128** (1899), 1543; Bull. Soc. Chim. [3] **23** (1900), 257.

[163]) Vergl. S. 344.

[164]) Vergl. S. 351.

[165]) Compt. rend. **129** (1899), 570; Bull. Soc. Chim. [3] **23** (1900), 259.

[166]) Vergl. S. 361.

[167]) Compt. rend. **129** (1899), 799; Bull. Soc. Chim. [3] **23** (1900), 261; Ann. Chim. Phys. [7] **19** (1900), 516.

[168]) Compt. rend. **24** (1847), 434.

[169]) Phil. Trans. **160** (1870), 227.

[170]) Vergl. S. 350.

[171]) Compt. rend. **130** (1900), 544; Bull. Soc. Chim. [3] **23** (1900), 269; Ann. Chim. Phys. [7] **19** (1900), 351.

[172]) Phil. Trans. **149** (1869), 173.

[173]) Americ. Chem. J. **3** (1881), 189.

[174]) J. Chem. Soc. **53** (1888), 765; **55** (1889), 163.

[175]) Compt. rend. **130** (1900), 622.

[176]) Moissan schreibt Mn_2F_6.

[177]) Pogg. Ann. **1** (1824), 1.

[178]) Pogg. Ann. **101** (1857), 264.

[179]) Inauguraldissertation Göttingen (1863), S. 19.

[180]) Compt. rend. **130** (1900), 1158.

[181]) Compt. rend. **130** (1900), 865, 984 und 1436; **132** (1901), 374; Bull. Soc. Chim. [3] **27** (1902), 230, 236, 240 und 246; Ann. Chim. Phys. [7] **26** (1902), 145.

[182]) Compt. rend. **130** (1900), 865 und 984; Bull. Soc. Chim. [3] **27** (1902), 230 und 236; Ann. Chim. Phys. [7] **26** (1902), 146.

[183]) Compt. rend. **130** (1900), 1436; Bull. Soc. Chim. [3] **27** (1902), 240; Ann. Chim. Phys. [7] **26** (1902), 169.

[184]) Bull. Soc. Chim. [3] **15** (1896), 391.

[185]) Compt. rend. **132** (1901), 374; Bull. Soc. Chim. [3] **27** (1902), 246; Ann. Chim. Phys. [7] **26** (1902), 159.

[186]) Chem. News **24** (1871), 291.

[187]) Chem. News **32** (1875), 229.

[188]) Compt. rend. **135** (1902), 563; Bull. Soc. Chim. [3] **29** (1903), 6.

[189]) Proc. Chem. Soc. **1897/98**, Nr. 195, S. 129.

[190]) Compt. rend. **136** (1903), 641; Bull. Soc. Chim. [3] **29** (1903), 432.

[191]) Compt. rend. **136** (1903), 785; Bull. Soc. Chim. [3] **29** (1903), 429.

[192]) Compt. rend. **140** (1905), 407.

[193]) Vergl. S. 350.

[194]) Z. anorg. Chem. **7** (1894), 12.

[195]) Compt. rend. **138** (1904), 728; Bull. Soc. Chim. [3] **31** (1904), 993.

[196]) Compt. rend. **138** (1904), 789; **139** (1904), 711; Bull. Soc. Chim. [3] **31** (1905), 993; Ann. Chim. Phys. [8] **8** (1906), 84.

[197]) Vergl. S. 505.

[198]) Compt. rend. **140** (1905), 1573 und 1621; Ann. Chim. Phys. [8] **9** (1906), 221.

[199]) Vergl. S. 356.

[200]) Ber. **22** (1889), 195.

[201]) Ber. **23** (1890), 772.

[202]) Compt. rend. **112** (1891), 717.

[203]) Ann. Chim. Phys. [3] **52** (1858), 63.

[204]) Compt. rend. **113** (1891), 19.

[205]) Lieb. Ann. **172** (1874), 173.

[206]) Lieb. Ann. **231** (1885), 257.

[207]) Vergl. S. 358.

[208]) Compt. rend. **115** (1892), 152.

[209]) Compt. rend. **113** (1891), 624.

[210]) Compt. rend. **113** (1891), 726.

[211]) Kurze Zeit vorher hatte A. Besson, Compt. rend. **113** (1891), 78, durch Zersetzung des Additionsproduktes PBr_3, PH_3 ein Borphosphid erhalten und machte nun, Compt. rend. **113** (1891), 772, Prioritätsansprüche geltend, die von Moissan, Compt. rend. **113** (1891), 787, aber ziemlich schroff zurückgewiesen wurden; auch später ist es wegen der Darstellung von Bortrijodid zwischen den beiden Forschern nochmals zu einer Auseinandersetzung, Compt. rend. **114** (1892), 542 und 622, gekommen.

[212]) Compt. rend. **114** (1892), 319, 392 und 617; Ann. Chim. Phys. [7] **6** (1895), 296.

[213]) Betr. die geschichtlichen Notizen vergl. Ernst von Meyer, a. a. O., Gmelin Kraut, a. a. O. S. 82 ff. und Henri Moissan, Ann. Chim. Phys. [7] **6** (1895), 296.

[214]) Gilb. Ann. **30** (1808), 363; Recherches physico-chimiques I, 276.

[215]) Pogg. Ann. **2** (1824), 113.

[216]) Ann. Chim. Phys. **31** (1826), 376.

[217]) Compt. rend. **43** (1856), 1088; **44** (1857), 342; **45** (1857), 888; Lieb. Ann. **101** (1857), 113; **103** (1857), 347; **105** (1858), 67; Ann. Chim. Phys. [3] **52** (1858), 63.

[218]) Jenaische Zeitschr. **2** (1865), 209.

[219]) Zu erwähnen ist auch noch, daß Dragendorff, Chem. Centralblatt **1861**, 865, vorgeschlagen hat, schmelzenden Borax mit Hilfe von rotem Phosphor zu reduzieren.

[220]) Proc. Roy. Soc. **13** (1864), 217.

[221]) Ber. **22** (1889), 195.

[222]) Chem. techn. Centralanzeiger **7** (1889), 359 und 369.

[223]) Ber. **23** (1890), 772.

[224]) Chem. Ztg. **12** (1888), 841.

[225]) Compt. rend. **114** (1892), 319; Ann. Chim. Phys. [7] **6** (1895), 296.

[226]) Compt. rend. **114** (1892), 392; Ann. Chim. Phys. [7] **6** (1895), 304.

[227]) Vergl. S. 381.
[228]) Compt. rend. **114** (1892), 617; Ann. Chim. Phys. [7] **6** (1895), 311.
[229]) Compt. rend. **115** (1892), 203 und 271.
[230]) Pogg. Ann. **2** (1824), 145.
[231]) Ann. Chim. Phys. [3] **38** (1853), 312.
[232]) Bull. Acad. Pétersb. **12** (1854), 319.
[233]) Lieb. Ann. **105** (1858), 72.
[234]) Compt. rend. **112** (1891), 862; Bull. Soc. Chim. [3] **6** (1891), 215.
[235]) Compt. rend. **115** (1892), 203.
[236]) Compt. rend. **115** (1892), 271.
[237]) Compt. rend. **116** (1893), 924; Ann. Chim. Phys. [7] **7** (1896), 568.
[238]) Pogg. Ann. **154** (1874), 367 und 553.
[239]) Z. anal. Chem. **26** (1887), 18.
[240]) Chem. News **55** (1887), 7.
[241]) Compt. rend. **116** (1893), 1087; Bull. Soc. Chim. [3] **11** (1894), 955; Ann. Chim. Phys. [7] **6** (1895), 428.
[242]) Vergl. S. 452.
[243]) Compt. rend. **115** (1892), 1031.
[244]) Man vergl. das Vorwort Moissans zur französischen Ausgabe seines Buchs „Le four électrique“.
[245]) Vergl. S. 352.
[246]) Aus dem Vorwort Moissans zur französischen Ausgabe seines Buchs „Le four électrique“.
[247]) Compt. rend. **115** (1892), 1031; Ann. Chim. Phys. [7] **4** (1895), 369.
[248]) Ann. Chim. Phys. [7] **4** (1895), 374.
[249]) Compt. rend. **67** (1868), 1141.
[250]) Vergl. S. 398.
[251]) Vergl. S. 462.
[252]) Vergl. S. 401.
[253]) Vergl. S. 457 ff.
[254]) Vergl. S. 410 ff.
[255]) Ann. Chim. Phys. [7] **4** (1895), 378.
[256]) Compt. rend. **117** (1893), 679.
[257]) Compt. rend. **116** (1893), 549.
[258]) Compt. rend. **115** (1892), 1031 und 1034; **116** (1893), 1122; Ann. Chim. Phys. [7] **4** (1895), 136.
[259]) Pogg. Ann. **74** (1848), 437.
[260]) Compt. rend. **73** (1871), 111, 191 und 270.
[261]) Compt. rend. **118** (1894), 506; Bull. Soc. Chim. [3] **11** (1894), 1020.
[262]) Vergl. S. 309 ff.
[263]) Compt. rend. **120** (1895), 1393; Bull. Soc. Chim. [3] **13** (1895), 972; Ann. Chim. Phys. [7] **9** (1896), 300.
[264]) Compt. rend. **116** (1893), 1429; **117** (1893), 423; Bull. Soc. Chim. [3] **11** (1894), 822 und 993; Ann. Chim. Phys. [7] **9** (1896), 138.
[265]) Vergl. S. 444.

266) Compt. rend. **116** (1893), 1429; **117** (1893), 423; Bull. Soc. Chim. [3] **11** (1894), 822; Ann. Chim. Phys. [7] **9** (1896), 138.

267) Compt. rend. **119** (1894), 776.

268) Vergl. S. 446.

269) Compt. rend. **117** (1893), 423; Bull. Soc. Chim. [3] **11** (1894), 993.

270) Compt. rend. **117** (1893), 423; Bull. Soc. Chim. [3] **11** (1894), 993; Ann. Chim. Phys. [7] **9** (1896), 139.

271) Ann. Chim. Phys. [7] **9** (1896), 135.

272) Compt. rend. **138** (1904), 1659; **141** (1905), 853 und 977; **142** (1906), 189, 425 und 673; **144** (1907), 16; Bull. Soc. Chim. [3] **31** (1904), 1022; [3] **35** (1906), 261, 265, 272, 944 und 950; Ann. Chim. Phys. [8] **8** (1906), 145.

273) Compt. rend. **138** (1904), 1659; Bull. Soc. Chim. [3] **31** (1904), 1022.

274) Z. anorg. Chem. **29** (1902), 267.

275) Compt. rend. **141** (1905), 853; Bull. Soc. Chim. [3] **35** (1906), 261; Ann. Chim. Phys. [8] **8** (1906), 146.

276) Compt. rend. **141** (1905), 977; Bull. Soc. Chim. [3] **35** (1906), 265; Ann. Chim. Phys. [8] **8** (1906), 151.

277) Compt. rend. **142** (1906), 189; Bull. Soc. Chim. [3] **35** (1906), 272; Ann. Chim. Phys. [8] **8** (1906), 159.

278) Compt. rend. **142** (1906), 425; Bull. Soc. Chim. [3] **35** (1906), 944; Ann. Chim. Phys. [8] **8** (1906), 167.

279) Vergl. S. 418.

280) Compt. rend. **142** (1906), 673; Bull. Soc. Chim. [3] **35** (1906), 950; Ann. Chim. Phys. [8] **8** (1906), 178.

281) Vergl. S. 402.

282) Compt. rend. **144** (1907), 16.

283) Lieb. Ann. **351** (1907), 510.

284) Ann. Chim. Phys. [8] **6** (1905), 508.

285) Ann. Chim. Phys. [8] **8** (1906), 178.

286) Compt. rend. **78** (1874), 1425 und 1816; **79** (1874), 746; **82** (1876), 662, 707 und 896.

287) Proc. Roy. Soc. **69** (1902), 312.

288) Birkeland, Congrès international de Physique de Paris, III (1900), 471.

289) Minéraux, III, S. 147.

290) Es möge hier noch erwähnt werden, daß auch zwei so stabile Verbindungen wie Magnesiumpyrophosphat und Magnesiumsilicat im elektrischen Ofen glatt zerlegt werden, und daß Baryumkarbonat sich leicht zersetzen läßt.

291) Vergl. S. 398.

292) Compt. rend. **116** (1893), 347; Bull. Soc. Chim. [3] **11** (1894), 11.

293) Ann. Chim. Phys. [3] **5** (1842), 5.

294) Lieb. Ann. **211** (1882), 290; **216** (1883), 1.

295) Compt. rend. **122** (1896), 1088; Ann. Chim. Phys. [7] **9** (1896), 264.

296) Compt. rend. **116** (1893), 349.

297) Ann. Chim. Phys. [7] **9** (1896), 286.

298) Compt. rend. 116 (1893), 349; 117 (1893), 679.
299) Compt. rend. 119 (1894), 185.
300) Compt. rend. 116 (1893), 349; Ann. Chim. Phys. [7] 8 (1896), 559.
301) Compt. rend. 116 (1893), 1225.
302) Compt. rend. 123 (1896), 13; Ann. Chim. Phys. [7] 8 (1896), 570.
303) Crell. Ann. 1792, I, 260.
304) Schw. 22 (1818), 51.
305) Lieb. Ann. 94 (1855), 372.
306) Compt. rend. 46 (1858), 1098; 56 (1863), 732.
307) Americ. J. of sci. (Sill.) [2] 45 (1868), 131.
308) Pogg. Ann. 127 (1866), 284.
309) Compt. rend. 116 (1893), 1225.
310) Compt. rend. 120 (1895), 1320; Ann. Chim. Phys. [7] 9 (1896), 238.
311) Compt. rend. 116 (1893), 1225; 122 (1896), 1297.
312) Compt. rend. 122 (1896), 1297.
313) Lieb. Ann. Suppl. 6 (1868), 77; 7 (1870), 70; 8 (1872), 95.
314) Compt. rend. 122 (1896), 1297.
315) Compt. rend. 119 (1894), 12; Ann. Chim. Phys. [7] 9 (1896), 337.
316) Ann. Chim. Phys. [3] 43 (1855), 5; 46 (1856), 415.
317) Compt. rend. 119 (1894), 985; Ann. Chim. Phys. [7] 9 (1896), 337.
318) Compt. rend. 121 (1895), 794 und 851; 125 (1897), 276; Ann. Chim. Phys. [7] 9 (1896), 337.
319) Vergl. S. 416.
320) Compt. rend. 122 (1896), 1302; Ann. Chim. Phys. [7] 9 (1896), 337; D. R. P. 82624 (1894).
321) Vergl. hierzu auch noch die Äußerungen Moissans über die Verwendbarkeit des Aluminiums selbst. Compt. rend. 128 (1899), 895.
322) Compt. rend. 120 (1895), 290; Bull. Soc. Chim. [3] 13 (1895), 966; Ann. Chim. Phys. [7] 9 (1896), 229; D. R. P. 82282 (1895).
323) Pogg. Ann. 4 (1825), 3.
324) Gött. Nachr. 1857, 237.
325) Lieb. Ann. 73 (1850), 34; 74 (1850), 212.
326) Lieb. Ann. 103 (1857), 230.
327) Chem. News 33 (1876), 75.
328) Bull. Soc. Chim. [2] 24 (1875), 530.
329) Vergl. S. 435.
330) Ann. Chim. Phys. [7] 12 (1897), 427.
331) Pogg. Ann. 16 (1829), 385.
332) Pogg. Ann. 119 (1863), 43.
333) Ber. 15 (1882), 2537.
334) Compt. rend. 116 (1893), 1227.
335) Compt. rend. 140 (1905), 1510.
336) Ann. Chim. Phys. [8] 8 (1906), 182; Monatsh. f. Chem. 27 (1906), 685.
337) Compt. rend. 133 (1901), 20; Bull. Soc. Chim. [3] 27 (1902), 429.
338) Ann. Chim. Phys. [4] 8 (1866), 5; 13 (1868), 5; Arch. Phys. Nat. [2] 31 (1868), 89.

[339]) Acta Univers. Lund, 1864.

[340]) Chem. News 37 (1878), 25.

[341]) Compt. rend. 134 (1902), 211; Bull. Soc. Chim. [3] 27 (1902), 434; Chem. News 85 (1902), 279.

[342]) Pogg. Ann. 4 (1825), 10.

[343]) Pogg. Ann. 99 (1856), 69.

[344]) Arch. Phys. Nat. [2] 31 (1868), 89.

[345]) Compt. rend. 115 (1892), 1031.

[346]) Ann. Chim. Phys. [7] 9 (1896), 247.

[347]) Ann. Chim. Phys. [3] 67 (1863), 52.

[348]) Lieb. Ann. 125 (1863), 120.

[349]) Ann. Chim. Phys. [6] 28 (1893), 257.

[350]) Chem. News 67 (1893), 94.

[351]) Amerik. Pat. 492337 (1893).

[352]) Compt. rend. 118 (1894), 501; Ann. Chim. Phys. [7] 9 (1896), 251.

[353]) Compt. rend. 126 (1898), 302; Bull. Soc. Chim. [3] 19 (1898), 865; Ann. Chim. Phys. [7] 16 (1899), 145.

[354]) Compt. rend. 136 (1903), 1522; Bull. Soc. Chim. [3] 31 (1904), 556.

[355]) Vergl. S. 485.

[356]) Compt. rend. 138 (1904), 661 und 1194.

[357]) Im Anschluß an diese Mitteilungen Moissans erinnerte L. M. Bullier, Compt. rend. 138 (1904), 904, daran, daß er sich schon im Jahre 1895 ein ähnliches Verfahren habe patentieren lassen; Moissan zeigt aber, Compt. rend. 138 (1904), 1194, daß sein Verfahren dem von Bullier weit überlegen ist.

[358]) Vergl. S. 492.

[359]) Compt. rend. 127 (1898), 917; Bull. Soc. Chim. [3] 21 (1899), 921.

[360]) Ann. Chim. Phys. [7] 9 (1896), 264.

[361]) Compt. rend. 127 (1898), 457; Bull. Soc. Chim. [3] 21 (1899), 865; Ann. Chim. Phys. [7] 18 (1899), 343.

[362]) Compt. rend. 125 (1895), 839; Bull. Soc. Chim. [3] 19 (1898), 870.

[363]) Compt. rend. 121 (1895), 564.

[364]) Vergl. S. 425.

[365]) Ann. Chim. Phys. [3] 67 (1863), 52.

[366]) Compt. rend. 118 (1894), 501; Ann. Chim. Phys. [7] 9 (1896), 251.

[367]) Compt. rend. 122 (1896), 1240.

[368]) Compt. rend. 118 (1894), 683; Ann. Chim. Phys. [7] 9 (1896), 260 und 261.

[369]) Compt. rend. 119 (1894), 16 und 935; Ann. Chim. Phys. [7] 9 (1896), 314.

[370]) Compt. rend. 125 (1897), 839; Bull. Soc. Chim. [3] 19 (1898), 870.

[371]) Vergl. S. 411 ff.

[372]) Compt. rend. 119 (1894), 185.

[373]) Compt. rend. 120 (1895), 290; Ann. Chim. Phys. [7] 9 (1896), 235.

[374]) Compt. rend. 125 (1897), 839; Bull. Soc. Chim. [3] 19 (1898), 870.

[375]) Compt. rend. 120 (1895), 1320; Ann. Chim. Phys. [7] 9 (1896), 241.

[376]) Compt. rend. **125** (1897), 839; Bull. Soc. Chim. [3] **19** (1898), 870.

[377]) Compt. rend. **138** (1904), 1558; Ber. **37** (1904), 3324; Bull. Soc. Chim. [3] **31** (1904), 1018.

[378]) Compt. rend. **122** (1896), 174; Ann. Chim. Phys. [7] **9** (1896), 323.

[379]) Compt. rend. **122** (1896), 357; Ann. Chim. Phys. [7] **9** (1896), 304.

[380]) Compt. rend. **124** (1897), 1283.

[381]) Compt. rend. **124** (1897), 1230.

[382]) Compt. rend. **122** (1896), 362; Ann. Chim. Phys. [7] **9** (1896), 302.

[383]) Compt. rend. **126** (1898), 302; Bull. Soc. Chim. [3] **19** (1898), 865; Ann. Chim. Phys. [7] **16** (1899), 145.

[384]) Compt. rend. **80** (1875), 909.

[385]) Compt. rend. **122** (1896), 421; Bull. Soc. Chim. [3] **15** (1896), 1266; Ann. Chim. Phys. [7] **9** (1896), 320.

[386]) Compt. rend. **125** (1897), 839; Bull. Soc. Chim. [3] **19** (1898), 870.

[387]) Compt. rend. **122** (1896), 573; Bull. Soc. Chim. [3] **15** (1896), 1271.

[388]) Compt. rend. **116** (1893), 1227.

[389]) Vergl. auch Ann. Chim. Phys. [7] **12** (1897), 427.

[390]) Compt. rend. **116** (1893), 1227.

[391]) Compt. rend. **122** (1896), 651; Bull. Soc. Chim. [3] **15** (1896), 1275.

[392]) Vergl. S. 416.

[393]) Compt. rend. **122** (1896), 1297; Bull. Soc. Chim. [3] **15** (1896), 1278.

[394]) Compt. rend. **123** (1896), 13; Bull. Soc. Chim. [3] **15** (1896), 1289.

[395]) Vergl. S. 414.

[396]) Compt. rend. **125** (1897), 839; Bull. Soc. Chim. [3] **19** (1898), 870.

[397]) Compt. rend. **123** (1896), 148; Bull. Soc. Chim. [3] **15** (1896), 1293; Ann. Chim. Phys. [7] **9** (1896), 310.

[398]) Schw. **68** (1833), 182.

[399]) J. prakt. Chem. **40** (1847), 229.

[400]) Ber. **29** (1896), 2291; Z. anorg. Chem. **13** (1897), 38.

[401]) Vergl. S. 434.

[402]) Americ. Chem. J. **18** (1896), 836.

[403]) Vergl. S. 466 ff.

[404]) Compt. rend. **123** (1896), 113; vergl. auch Leon Frank, Stahl und Eisen **16** (1896), 585; **17** (1897), 1063.

[405]) Compt. rend. **124** (1897), 716.

[406]) Bull. Soc. Chim. [2] **5** (1866), 188; Ann. Chim. Phys. [4] **9** (1866), 385.

[407]) Compt. rend. **126** (1898), 302; Bull. Soc. Chim. [3] **19** (1898), 865; Ann. Chim. Phys. [7] **16** (1899), 145.

[408]) Vergl. S. 399.

[409]) Compt. rend. **127** (1898), 911; **136** (1903), 1217; Bull. Soc. Chim. [3] **21** (1899), 911; **31** (1904), 551.

[410]) Vergl. S. 491.

[411]) Compt. rend. **136** (1903), 1217; Bull. Soc. Chim. [3] **31** (1904), 551.

[412]) Compt. rend. **131** (1900), 595 und 865.

[413]) Diese Nitride wurden neben anderen derartigen Verbindungen

noch in demselben Jahre von **Camille Matignon**, Compt. rend. **131** (1900), 837, beschrieben, wodurch **Moissan**, Compt. rend. **131** (1900), 865, veranlaßt wurde, auf seine Arbeit nochmals ausdrücklich hinzuweisen.

[414]) Compt. rend. **131** (1900), 924; Ann. Chim. Phys. [7] **22** (1901), 110.

[415]) Compt. rend. **136** (1903), 1522; Bull. Soc. Chim. [3] **31** (1904), 556.

[416]) Vergl. S. 485 ff.

[417]) Vergl. S. 425 ff.

[418]) Compt. rend. **137** (1903), 292; Bull. Soc. Chim. [3] **31** (1904), 562.

[419]) Compt. rend. **122** (1896), 1462; Chem. News **74** (1896), 15; Ann. Chim. Phys. [7] **9** (1896), 330; Rev. génér. d. Sc. **1901**, 946.

[420]) Ann. Chim. Phys. [7] **9** (1896), 330.

[421]) Ann. Chim. Phys. [4] **9** (1866), 481.

[422]) Compt. rend. **117** (1893), 425; Bull. Soc. Chim. [3] **11** (1894), 995; Ann. Chim. Phys. [7] **9** (1896), 296.

[423]) Compt. rend. **114** (1892), 1089.

[424]) D. R. P. 76629 (1892); vergl. auch **Otto Mühlhäuser**, Z. anorg. Chem. **5** (1894), 105.

[425]) Ann. Chim. Phys. [7] **9** (1896), 296.

[426]) Vergl. S. 466 ff.

[427]) Ann. Chim. Phys. [7] **9** (1896), 296.

[428]) Compt. rend. **125** (1897), 839; Bull. Soc. Chim. [3] **19** (1898), 870.

[429]) Vergl. S. 400.

[430]) Vergl. S. 465.

[431]) Compt. rend. **140** (1905), 405.

[432]) Encyclopédie chimique.

[433]) Lieb. Ann. **129** (1864), 57.

[434]) Compt. rend. **121** (1895), 621; Ann. Chim. Phys. [7] **9** (1896), 289.

[435]) Compt. rend. **121** (1895), 621; Ann. Chim. Phys. [7] **9** (1896), 292.

[436]) Lieb. Ann. **125** (1863), 255; **127** (1863), 257.

[437]) Americ. Chem. J. **18** (1896), 319.

[438]) British Association **1900**, 699.

[439]) Compt. rend. **134** (1902), 503; Ber. **35** (1902), 1106; Ann. Chim. Phys. [7] **26** (1902), 289; Bull. Soc. Chim. [3] **27** (1902), 1199.

[440]) Compt. rend. **134** (1902), 1083; Bull. Soc. Chim. [3] **27** (1902), 1203.

[441]) Compt. rend. **120** (1895), 94, 367, 554 und 1161; Ann. Chim. Phys. [7] **12** (1896), 153.

[442]) Vergl. S. 435.

[443]) Compt. rend. **135** (1902), 78 und 493; Ann. Chim. Phys. [7] **27** (1902), 277; Bull. Soc. Chim. [3] **29** (1903), 16 und 20.

[444]) Compt. rend. **135** (1902), 78; Ann. Chim. Phys. [7] **27** (1902), 277; Bull. Soc. Chim. [3] **29** (1903), 16.

[445]) Compt. rend. **135** (1902), 493; Ann. Chim. Phys. [7] **27** (1902), 282; Bull. Soc. Chim. [3] **29** (1903), 20.

[446]) Ann. Chim. Phys. [7] **27** (1902), 288.

[447]) Compt. rend. **137** (1903), 229; Ber. **36** (1903), 2993; Bull. Soc. Chim. [3] **31** (1904), 559; Ann. Chim. Phys. [8] **2** (1904), 285.

[448]) Vergl. S. 385.

[449]) Compt. rend. **118** (1894), 556; Bull. Soc. Chim. [3] **11** (1894), 998; Ann. Chim. Phys. [7] 9 (1896), 280.

[450]) Compt. rend. **97** (1883), 456.

[451]) Compt. rend. **120** (1895), 173; Bull. Soc. Chim. [3] **13** (1895), 956; Ann. Chim. Phys. [7] 9 (1896), 273.

[452]) Compt. rend. **120** (1895), 130; Bull. Soc. Chim. [3] **13** (1895), 958.

[453]) Compt. rend. **122** (1896), 424; Bull. Soc. Chim. [3] **15** (1896), 1268; Ann. Chim. Phys. [7] 9 (1896), 277.

[454]) Vergl. S. 424 ff.

[455]) Compt. rend. **125** (1897), 629; Bull. Soc. Chim. [3] **17** (1897), 1015.

[456]) Compt. rend. **131** (1900), 139; Ann. Chim. Phys. [7] **20** (1900), 433; Ber. **33** (1900), 2125.

[457]) Compt. rend. **116** (1893), 218, 288, 292, 458, 460, 608 und 1269; **117** (1893), 423; **118** (1894), 320; **119** (1894), 776, 976, 1172 und 1245. **120** (1895), 17; **121** (1895), 449, 483, 538 und 540; **123** (1896), 16, 206 und 210; Bull. Soc. Chim. [3] **9** (1893), 948, 957, 960, 963 und 967; **11** (1894), 6, 837, 840, 865 und 993; **13** (1895), 798, 799, 806, 811, 814 und 818.

[458]) Ann. Chim. Phys. [7] **8** (1896), 289, 306 und 466.

[459]) De la force des matières explosives I, S. 109.

[460]) Ann. Chim. Phys. [6] **25** (1892), 364.

[461]) Lieb. Ann. **247** (1888), 226.

[462]) Moissan scheint übrigens diese Arbeit von Lorenz nicht gekannt zu haben, da er sie nicht zitiert.

[463]) J. prakt. Chem. **19** (1840), 159; **21** (1840), 153; **76** (1859), 300.

[464]) J. prakt. Chem. **35** (1845), 320.

[465]) Phil. Trans. **1859**, 249.

[466]) J. prakt. Chem. **95** (1865), 326.

[467]) Ann. Chim. Phys. [4] **19** (1870), 392.

[468]) Moissan hat offenbar die Arbeiten von Gottschalk im Original nicht gekannt, denn er feiert nur Berthelot, indem er sagt: „*En appliquant la curieuse réaction de Brodie à l'analyse d'un mélange des différentes variétés de carbone, M. Berthelot a pu donner du graphite la définition suivante: „Toute variété de carbone susceptible de fournir par oxydation un oxyde graphitique.*"

[469]) Ber. **24** (1891), 4085; **25** (1892), 214 und 1378; **26** (1893), 890; Ztschr. f. Naturw. **64** (1891), 224. — Vergl. auch die Kontroverse zwischen Luzi, Ber. **26** (1893), 1412, und Moissan, Bull. Soc. Chim. [3] 9 (1893), 948. Es muß dazu gesagt werden, daß Moissan den Verdiensten Luzis von vornherein stets in vollstem Maße gerecht geworden ist.

[470]) Vergl. auch Compt. rend. **121** (1895), 540.

[471]) Vergl. auch Compt. rend. **116** (1893), 292.

[472]) Vergl. auch Compt. rend. **121** (1895), 538.

[473]) Compt. rend. **116** (1893), 288.

[474]) Vergl. S. 465.

[475]) Vergl. auch Compt. rend. **121** (1895), 483.

[476]) Vergl. auch Compt. rend. **116** (1893), 1269.

[477]) Vergl. auch Compt. rend. **119** (1894), 796.

[478]) Vergl. S. 400.

[479]) Vergl. auch Compt. rend. **119** (1894), 1172.

[480]) Vergl. auch Compt. rend. **119** (1894), 1245.

[481]) Vergl. auch Compt. rend. **116** (1893), 608; **120** (1895), 17; **123** (1896), 16; Bull. Soc. Chim. [3] 9 (1893), 948; **11** (1894), 837.

[482]) Crell. Ann. **1788**, I, 552; II, 55.

[483]) J. Chim. Méd. **5** (1829), 38 und 39; Pogg. Ann. **14** (1828), 525.

[484]) Ann. Chim. Phys. [7] 8 (1896), 469.

[485]) Compt. rend. **28** (1849), 755; **29** (1849), 48, 545 und 709.

[486]) Compt. rend. **63** (1856), 213.

[487]) Proc. Roy. Soc. Edinb. **1880**, 188 und 450.

[488]) Proc. Roy. Soc. Edinb. **1881**, 20.

[489]) Vergl. hierzu Moissans Äußerungen in seiner Arbeit, Ann. Chim. Phys. [7] 8 (1896), 476.

[490]) Vergl. S. 352.

[491]) Ann. Chim. Phys. [7] 8 (1896), 477.

[492]) Vergl. auch Compt. rend. **116** (1893), 460.

[493]) Vergl. auch Compt. rend. **116** (1893), 458.

[494]) Soc. d'Hist. nat. d'Autun 5 (1892), 127.

[495]) Moissan hatte diesen Teil seiner Untersuchungen bereits vor längerer Zeit erledigt; er sagt: „*Je tiens à faire remarquer, en terminant, que la découverte du carbon ou diamant noir dans la terre bleue appartient à M. Couttolenc — Si ce savant n'a pas reconnu l'existence des diamants microscopiques, cela tient à ce que, dans son traitement de la terre bleue, il a fait intervenir une fusion à la soude caustique qui est toujours plus ou moins carbonatée; j'ai démontré précédemment que le diamant est détruit avec facilité par les carbonates alcalins en fusion — qui vient d'annoncer sa présence dans la mine d'Old de Beer's.. Bien que mon étude analytique fût faite depuis deux années, je n'avais encore rien publié sur ce sujet, et l'antériorité en revient incontestablement à M. Couttolenc.*

[496]) Vergl. auch Compt. rend. **123** (1896), 277.

[497]) Compt. rend. **106** (1888), 1679.

[498]) Vergl. S. 462.

[499]) Vergl. S. 400.

[500]) Compt. rend. **114** (1892), 812.

[501]) Compt. rend. **115** (1892), 1037.

[502]) Irrtümlicherweise hat Moissan diese Entdeckung Friedel zugeschrieben.

[503]) Vergl. auch Compt. rend. **116** (1893), 218.

[504]) Vergl. auch Compt. rend. **118** (1894), 320.

[505]) Vergl. auch Compt. rend. **118** (1894), 320.

[506]) Vergl. auch Compt. rend. **123** (1896), 210.

[507]) Vergl. auch Compt. rend. **118** (1894), 320.

[508]) Vergl. auch Compt. rend. **123** (1896), 206.

[509]) Compt. rend. **121** (1895), 449.

[510]) Compt. rend. **124** (1897), 653.

[511]) Compt. rend. **135** (1902), 921; Bull. Soc. Chim. [3] **29** (1903), 101.

[512]) Z. Elektroch. **3** (1896/97), 393.

[513]) Atti dei Linc. [5] **6** (1897), II, 141.

[514]) Verh. d. Ver. zur Beförd. d. Gewerbefleißes **1898**; Naturw. Rundsch. **13** (1898), 279.

[515]) Chem. Ztg. **26** (1902), 481.

[516]) Chem. Ztg. **26** (1902), 677.

[517]) Monatsh. f. Chem. **23** (1902), 817.

[518]) Monatsh. f. Chem. **24** (1903), 633.

[519]) Mon. scient. [4] **17** (1903), 785.

[520]) Proc. Roy. Jnst. **15** (1897), 477.

[521]) Compt. rend. **139** (1904), 773; **140** (1905), 71, 185, 277 und 405; Révue gén. Chim. pure et appl. [7] **8** (1905), 157; Ann. Chim. Phys. [8] **5** (1905), 174.

[522]) Vergl. S. 465.

[523]) Compt. rend. **139** (1904), 773.

[524]) Vergl. auch Compt. rend. **140** (1905), 405.

[525]) Compt. rend. **140** (1905), 71.

[526]) Compt. rend. **140** (1905), 185; Ann. Chim. Phys. [8] **5** (1905), 189.

[527]) Compt. rend. **140** (1905), 277; Ann. Chim. Phys. [8] **5** (1905), 201.

[528]) Ann. Chim. Phys. [7] **18** (1899), 289.

[529]) Compt. rend. **126** (1898), 1753; **127** (1898), 29, 497, 584 und 685; **128** (1899), 384 und 787; **134** (1902), 136; **137** (1903), 773; **138** (1904), 243, 661 und 1194; **140** (1905), 122; Bull. Soc. Chim. [3] **21** (1899), 871, 876, 888, 897, 904, 922, und 928; **27** (1902), 660; **31** (1904), 1006; Ann. Chim. Phys. [7] **18** (1899), 289; **26** (1902), 280; [8] **2** (1904), 433.

[530]) Compt. rend. **126** (1898), 1753; Ann. Chim. Phys. [7] **18** (1899), 289; Bull. Soc. Chim. [3] **21** (1899), 871.

[531]) Gilb. Ann. **32** (1809), 369.

[532]) Pogg. Ann. **91** (1854), 619; Lieb. Ann. **92** (1854), 248.

[533]) Lieb. Ann. **93** (1855), 277; vergl. auch Frey, Lieb. Ann **183**. (1876), 367 und Feldmann, D. R. P. 50370.

[534]) Ann. Chim. Phys. [3] **54** (1858), 364.

[535]) Vergl. auch Dumas, Compt. rend. **47** (1858), 575.

[536]) Chem. News **9** (1864), 140.

[537]) Compt. rend. **50** (1860), 547.

[538]) a. a. O.

[539]) Compt. rend. **127** (1898), 584; Ann. Chim. Phys. [7] **18** (1899), 302; Bull. Soc. Chim. [3] **21** (1899), 897.

[540]) Compt. rend. **127** (1898), 29 und 584; Ann. Chim. Phys. [7] **18** (1899), 303 und 311; Bull. Soc. Chim. [3] **21** (1899), 876.

[541]) Vergl. S. 486.

[542]) Vergl. auch Compt. rend. **127** (1898), 497; Ann. Chim. Phys. [7] **18** (1899), 318; Bull. Soc. Chim. [3] **21** (1899), 888.

[543]) Vergl. auch Compt. rend. **128** (1899), 787; Ann. Chim. Phys. [7] **18** (1899), 327; Bull. Soc. Chim. [3] **21** (1899), 922.

[544]) Vergl. auch Compt rend. **140** (1905), 122.

[545]) Vergl. auch Compt. rend. **127** (1898), 685; Ann. Chim. Phys. [7] **18** (1899), 324; Bull. Soc. Chim. [3] **21** (1899), 904.

[546]) Vergl. S. 492.

[547]) Compt. rend. **127** (1898), 497; Ann. Chim. Phys. [7] **18** (1898), 318; Bull. Soc. Chim. [3] **21** (1899), 888.

[548]) Ann. Chim. Phys. [6] **29** (1893), 215.

[549]) Maquenne sagt über seine Versuche: „*En distillant au rouge cerise, dans un courant d'azote, quelques décigrammes d'amalgame riche de calcium, on a obtenu une matiere amorphe, de couleur grisâtre, qui ne présentait aucune trace de fusion, mais qui, dans l'eau, s'est décomposé avec bruissement et dégagement d'ammoniaque.*"

[550]) Thermochemische Untersuchungen, III, 243.

[551]) Compt. rend. **128** (1899), 384; Ann. Chim. Phys. [7] **18** (1899), 336; Bull. Soc. Chim. [3] **21** (1899), 928.

[552]) Compt. rend. 128 (1899), 787; Ann. Chim. Phys. [7] **18** (1899), 327; Bull. Soc. Chim. [3] **21** (1899), 922.

[553]) Bull. Soc. Chim. 3 (1861), 7.

[554]) Ann. Chim. Phys. [3] **14** (1845), 5.

[555]) Pogg. Ann. 12 (1828), 543.

[556]) Compt. rend. **134** (1902), 136; Ann. Chim. Phys. [7] **26** (1902), 280; Bull. Soc. Chim. [3] **27** (1902), 660.

[557]) Vergl. S. 398.

[558]) Ann. Chim. Phys. [3] **56** (1859), 385.

[559]) Compt. rend. **138** (1904), 243; Bull. Soc. Chim. [3] **31** (1904), 1006.

[560]) Ann. Chim. Phys. [7] **24** (1901), 289.

[561]) Vergl. S. 425.

[562]) Compt. rend. **138** (1904), 661 und 1194.

[563]) Ber. **35** (1902), 3612; **36** (1903), 491; D. R. P. 153731 (1902); vergl. auch W. Borchers und L. Stockem, Z. Elektroch. 8 (1902), 757 und 938, und Kurt Arndt, Z. Elektroch. 8 (1902), 361.

[564]) Compt. rend. **140** (1905), 122.

[565]) Compt rend. **126** (1898), 753; **127** (1898), 29 und 497; **134** (1902), 18, 71, 261 und 389; **135** (1902), 647; **136** (1903), 587, 591, 723 und 1522; **137** (1903), 869; **140** (1905), 1209; Ann. Chim. Phys. [7] **18** (1899), 311; **27** (1902), 349; [8] **6** (1905), 289 und 323; Bull. Soc. Chim. [3] **21** (1899), 876 und 881; **27** (1902), 1140, 1144, 1148 und 1152; **29** (1903), 10, 444, 448 und 449; **31** (1904), 556; Rev. gén. Chim. pure et appl. [5] **6** (1903), 277; Vortrag, gehalten auf dem V. internationalen Kongresse für angewandte Chemie zu Berlin, 1903.

[566]) Recherches physico-chimiques I, 176.

[567]) Ann. Chim. Phys. [5] 2 (1874), 273.

[568]) Ann. Chim. Phys. [3] **11** (1844), 250.

[569]) Ber. **26** (1893), 1973.

[570]) Compt. rend. **122** (1896), 244; **123** (1896), 694.

[571]) Americ. Chem. J. **19** (1887), 49.

[572]) Compt. rend. **126** (1898), 1753; **127** (1898), 29; Ann. Chim. Phys. [7] **18** (1899), 311; Bull. Soc. Chim. [3] **21** (1899), 876.

[573]) Compt. rend. **127** (1898), 467; Ann. Chim. Phys. [7] **18** (1899), 320; Bull. Soc. Chim. [3] **21** (1899), 881.

[574]) Compt. rend. **134** (1902), 18; Bull. Soc. Chim. [3] **27** (1902), 1140; Ann. Chim. Phys. [7] **27** (1902), 349.

[575]) Compt. rend. **134** (1902), 71; Bull. Soc. Chim. [3] **27** (1902), 1144; Ann. Chim. Phys. [7] **27** (1902), 355.

[576]) Compt. rend. **136** (1903), 587; Bull. Soc. Chim. [3] **29** (1903), 444; Ann. Chim. Phys. [8] **6** (1905), 289.

[577]) Compt. rend. **134** (1902), 261; **136** (1903), 587 und 723; **140** (1905), 1209; Bull. Soc. Chim. [3] **27** (1902), 1148; **29** (1903), 444 und 449; Ann. Chim. Phys. [8] **6** (1905), 297 und 323.

[578]) Compt. rend. **140** (1905), 1209.

[579]) Compt. rend. **134** (1902), 389; Bull. Soc. Chim. [3] **27** (1902), 1152; Ann. Chim. Phys. [8] **6** (1905), 313.

[580]) Compt. rend. **135** (1902), 647; Bull. Soc. Chim. [3] **29** (1903), 10; Ann. Chim. Phys. [8] **6** (1905), 305.

[581]) Compt. rend. **136** (1903), 1522; **137** (1903), 869; Bull. Soc. Chim. [3] **31** (1904, 556; Ann. Chim. Phys. [8] **6** (1905), 323.

[582]) Compt. rend. **134** (1902), 261; **136** (1903), 587; Bull. Soc. Chim. [3] **27** (1902), 1148; **29** (1903), 444; Ann. Chim. Phys. [8] **6** (1905), 297.

[583]) Vergl. S. 365.

[584]) Compt. rend. **136** (1903), 723; Bull. Soc. Chim. [3] **29** (1903), 449; Ann. Chim. Phys. [8] **6** (1905), 323.

[585]) Compt. rend. **140** (1905), 1209.

[586]) Compt. rend. **134** (1902), 261; Bull. Soc. Chim. [3] **27** (1902), 1148; Ann. Chim. Phys. [8] **6** (1905), 303.

[587]) Compt. rend. **134** (1902), 389; Bull. Soc. Chim. [3] **27** (1902), 1152; Ann. Chim. Phys. [8] **6** (1905), 313.

[588]) J. prakt. Chem. **61** (1854), 193.

[589]) Compt. rend. **69** (1869), 196; Ann. Chim. Phys. [4] **20** (1870), 351.

[590]) Ber. **13** (1880), 2277; Lieb. Ann. **208** (1881), 142; **211** (1882), 285.

[591]) Compt. rend. **92** (1881), 875.

[592]) Bull. Soc. Chim. [3] **21** (1899), 326; Bull. Soc. ind. Mulhouse **70** (1899), 216.

[593]) J. Soc. Chem. Ind. **17** (1898), 1109; **18** (1899), 452 und 453.

[594]) Ber. **33** (1900), 126.

[595]) Compt. rend. **92** (1881), 74.

[596]) Compt. rend. **135** (1902), 647; Bull. Soc. Chim. [3] **29** (1903), 10; Ann. Chim. Phys. [8] **6** (1905), 305.

[597]) Compt. rend. **133** (1901), 1005; **134** (1902), 100.

598) Compt. rend. **136** (1903), 1522; **137** (1903), 869; Bull. Soc. Chim. [3] **31** (1904), 556; Ann. Chim. Phys. [8] **6** (1905), 323.

599) Ann. Chim. Phys. [8] **6** (1905), 317.

600) Compt. rend. **136** (1903), 591; Bull. Soc. Chim. [3] **29** (1903), 448; Ann. Chim. Phys. [8] **6** (1905), 318.

601) Revue gén. Chim. pure et appl. [5] **6** (1903), 277.

602) Compt. rend. **127** (1898), 685 und 911; **128** (1899), 26; **132** (1901), 510; **133** (1901), 713, 715, 771 und 803; **136** (1903), 587, 1177 und 1217; **144** (1907), 790; Bull. Soc. Chim. [3] **21** (1899), 904, 911 und 917; **27** (1902), 423, 425, 427, 652 und 714; **31** (1904), 549; Ann. Chim. Phys. [7] **18** (1899), 324; [8] **6** (1905), 297; Arch. néerl. [2] **6** (1902), 490.

603) Pogg. Ann. **121** (1864), 601; **123** (1864), 350.

604) Chem. News **22** (1870), 217; **23** (1871), 169.

605) Chem. News **32** (1875), 152.

606) Compt. rend. **127** (1898), 685; Bull. Soc. Chim. [3] **21** (1899), 904; Ann. Chim. Phys. [7] **18** (1899), 324.

607) Compt. rend. **136** (1903), 1177; Bull. Soc. Chim. [3] **31** (1904), 549.

608) Compt. rend. **127** (1898), 685; Bull. Soc. Chim. [3] **21** (1899), 904; Ann. Chim. Phys. [8] **18** (1899), 324.

609) Compt. rend. **127** (1898), 685; Bull. Soc. Chim. [3] **21** (1899), 904.

610) Compt. rend. **128** (1899), 26; Bull. Soc. Chim. [3] **21** (1899), 917.

611) Compt. rend. **136** (1903), 587 und 1177; Bull. Soc. Chim. [3] **29** (1903), 444; **31** (1904), 549; Ann. Chim. Phys. [8] **6** (1905), 297.

612) Vergl. S. 426.

613) Compt. rend. **127** (1898), 911; Bull. Soc. Chim. [3] **21** (1899), 911.

614) Compt. rend. **127** (1898), 911; Bull. Soc. Chim. [3] **21** (1899), 911.

615) Compt. rend. **136** (1903), 1217.

616) Compt. rend. **136** (1903), 1217.

617) Compt. rend. **127** (1898), 911; Bull. Soc. Chim. [3] **21** (1899), 911.

618) Vergl. S. 426 ff.

619) Compt. rend. **132** (1901), 510; Bull. Soc. Chim. [3] **27** (1902), 652.

620) Gilb. Ann. **6** (1800), 260.

621) A. Gehl. **5** (1806), 482.

622) Phil. Trans. **1808**, 353; **1810**, 55.

623) Lieb. Ann. Suppl. **6** (1868), 346.

624) Z. physik. Chem. **5** (1890), 467.

625) Z. Elektroch. **5** (1898/1899), 139.

626) Z. anorg. Chem. **25** (1900), 430.

627) Ber. **34** (1901), 2604.

628) Compt. rend. **133** (1901), 713; Bull. Soc. Chim. [3] **27** (1902), 425.

629) Z. Elektroch. **6** (1900), 477, 485 und 493.

630) Compt. rend. **133** (1901), 715; Bull. Soc. Chim. [3] **27** (1902), 423.

631) Compt. rend. **133** (1901), 771; Bull. Soc. Chim. [3] **27** (1902), 427; Arch. néerl. [2] **6** (1902), 490.

632) Compt. rend. **133** (1901), 803; Bull. Soc. Chim. [3] **27** (1902), 714.

633) Compt. rend. **144** (1907), 790.

[634]) Vergl. S. 444.

[635]) Compt. rend. **134** (1902), 569, 1083, 1549 und 1552; **135** (1902), 1284; **138** (1904), 657, 939 und 1299; Bull. Soc. Chim. [3] **27** (1902), 1190, 1195, 1198 und 1203; **29** (1903), 443; **31** (1904), 1008, 1012 und 1015; Ann. Chim. Phys. [7] **27** (1902), 5; Ber. **37** (1904), 2086, 2395 und 2540.

[636]) Compt. rend. **134** (1902), 569; Bull. Soc. Chim. [3] **27** (1902), 1190; Ann. Chim. Phys. [7] **27** (1902), 5.

[637]) Lieb. Ann. **107** (1858), 112.

[638]) Lieb. Ann. **107** (1858), 113; **137** (1866), 369.

[639]) J. prakt. Chem. **95** (1865), 424.

[640]) Ber. **22** (1889), 186.

[641]) Bull. Soc. Chim. [2] **47** (1887), 306.

[642]) Chem. News **58** (1888), 215.

[643]) Ber. **23** (1890), 2652.

[644]) Lieb. Ann. **103** (1857), 218.

[645]) Lieb. Ann. **143** (1867), 123.

[646]) Ann. Chim. Phys. [5] **20** (1880), 5.

[647]) Compt. rend. **134** (1902), 1083; Bull. Soc. Chim. [3] **27** (1902), 1203.

[648]) Compt. rend. **135** (1902), 1284; Bull. Soc. Chim. [3] **29** (1903), 443.

[649]) Compt. rend. **134** (1902), 569 und 1549; Ann. Chim. Phys. [7] **27** (1902), 10; Bull. Soc. Chim. [3] **27** (1902), 1190 und 1195.

[650]) Vergl. S. 369.

[651]) Compt. rend. **134** (1902), 1552; Ann. Chim. Phys. [7] **27** (1902), 13; Bull. Soc. Chim. [3] **27** (1902), 1198.

[652]) Ann. Chim. Phys. [7] **12** (1897), 5.

[653]) Vergl. S. 385.

[654]) Lieb. Ann. **97** (1856), 266; **127** (1863), 257.

[655]) Compt. rend. **45** (1857), 163; Ann. Chim. Phys. [3] **67** (1863), 435.

[656]) Ann. Chim. Phys. [7] **12** (1897), 5.

[657]) Compt. rend. **138** (1904), 657, 939 und 1299; Ber. **37** (1904), 2086, 2395 und 2540; Bull. Soc. Chim. [3] **31** (1904), 1008, 1012 und 1015.

[658]) Compt. rend. **138** (1904), 657; Ber. **37** (1904), 2086; Bull. Soc. Chim. [3] **31** (1904), 1008.

[659]) Compt. rend. **134** (1902), 705.

[660]) Compt. rend. **138** (1904), 1299; Ber. **37** (1904), 2540; Bull. Soc. Chim. [3] **31** (1904), 1015.

[661]) Compt. rend. **138** (1904), 939; Ber. **37** (1904), 2395; Bull. Soc. Chim. [3] **31** (1904), 1012.

[662]) Compt. rend. **110** (1890), 469; Bull. Soc. Chim. [3] **4** (1890), 257.

[663]) Ann. Chim. Phys. **51** (1832), 585.

[664]) Lieb. Ann. **185** (1877), 296; **200** (1880), 302.

[665]) Bull. Acad. Méd. [3] **24** (1890), 738.

[666]) Bull. Acad. Méd. [3] **31** (1894), 298.

[667]) Compt. rend. **115** (1892), 988; J. Pharm. Chim. [6] **2** (1895), 58; Ann. Chim. Phys. [7] **7** (1896), 112.

[668]) Thèse de doctorat en Médecine, 1856.

[669]) Bull. Acad. Méd. [3] **31** (1894), 249.

[670]) Compt. rend. **115** (1892), 82; Ann. Chim. Phys. [7] **5** (1895), 568.

[671]) Vergl. S. 360.

[672]) Compt. rend. **120** (1895), 966; Bull. Soc. Chim. [3] **13** (1895), 973; Ann. Chim. Phys. [7] **8** (1896), 141.

[673]) Compt. rend. **135** (1902), 1085; Bull. Soc. Chim. [3] **29** (1903), 434.

[674]) Compt. rend. **135** (1902), 1278; Bull. Soc. Chim. [3] **29** (1903), 437.

[675]) Compt. rend. **138** (1904), 936; Bull. Soc. Chim. [3] **31** (1904), 1001.

[676]) Compt. rend. **137** (1903), 600; Bull. Soc. Chim. [3] **31** (1904), 729.

[677]) Vergl. S. 481.

[678]) Compt. rend. **137** (1903), 773; Bull. Soc. Chim. [3] **31** (1904), 735; Ann. Chim. Phys. [8] **2** (1904), 433.

[679]) Compt. rend. **126** (1898), 1689.

[680]) Compt. rend. **133** (1901), 767; Bull. Soc. Chim. [3] **27** (1902), 420.

[681]) Compt. rend. **137** (1903), 363; Bull. Soc. Chim. [3] **31** (1904), 714; Ann. Chim. Phys. [8] **8** (1906), 74.

[682]) Vergl. S. 328 ff.

[683]) Compt rend. **137** (1903), 1198; Ann. Chim. Phys. [8] **1** (1904), 145; Bull. Soc. Chim. [3] **31** (1904), 997.

[684]) Recherches physico-chimiques II (1811), 125.

[685]) Lieb. Ann. **141** (1867), 273.

[686]) Ber. **1** (1868), 232.

[687]) Ber. **15** (1882), 1242.

[688]) Compt, rend. **116** (1893), 968; **125** (1897), 571.

[689]) Compt. rend. **140** (1905), 407.

[690]) Vergl. S. 430.

[691]) Vergl. S. 373.

[692]) Ann. Chim. Phys. [7] **24** (1901), 289.

[693]) Vergl. S. 466 ff.

[694]) Compt. rend. **134** (1902), 1539.

[695]) Compt. rend. **136** (1903), 144.

[696]) Compt. rend. **135** (1902), 1278; Bull. Soc. Chim. [3] **29** (1903), 437.

[697]) Compt. rend. **138** (1904), 936; Bull. Soc. Chim. [3] **31** (1904), 1001.

[698]) Vergl. S. 465 ff.

[699]) Compt rend. **137** (1903), 547; Bull. Soc. Chim. [3] **31** (1904), 723.

[700]) Ann. Chim. Phys. [7] **24** (1901), 491.

[701]) Ann. Chim. Phys. [8] **10** (1907), 433.

[702]) Compt. rend. **144** (1907), 593.

[703]) Vergl. auch Revue gén. Chim. pure et appl. **7** (1904), 73 und 97.

[704]) A. W. Hofmann, Ber. **17** (1884), 752.

[705]) A. W. Hofmann, Ber. **20** (1887), 866.

[706]) Vergl. S. 442.

[707]) Vergl. S. 418.

[708]) Vergl. S. 419.

Zur Theorie der Enzyme.

Von I. Rosenthal

Vorgetragen in der Sitzung am 10. Dezember 1907.

Die große Bedeutung der enzymatischen Prozesse für viele biologische Vorgänge hat von jeher die Frage nahegelegt, wie man sich die Wirkung der Enzyme vorzustellen habe. Zwei Erklärungsversuche stehen sich gegenüber. Der eine kann auf Liebig zurückgeführt werden, welcher die Vorgänge der Fäulnis erklären wollte durch die Annahme, die faulenden Substanzen seien in lebhaftem Zerfall begriffen und könnten diese ihre Bewegung auf neue, der Fäulnis fähige Substanz übertragen. Der andre sucht die Vorgänge mehr in chemischer Art zu erklären durch die Annahme, daß zwischen den Enzymen und den durch sie zerlegten Körpern chemische Verbindungen entstehen und wieder zerfallen, so daß eine geringe Menge von Enzym große Mengen des andren Körpers zerlegen kann, ohne selbst angegriffen oder verbraucht zu werden. Beide Vorstellungen lassen sich auch auf diejenigen Vorgänge anwenden, welche man unter dem Namen der Katalyse zusammenfaßt. Für diese hat Ostwald unter allgemeiner Zustimmung die Anschauung ausgesprochen, daß ihre Wirkung darin bestehe, Reaktionen, welche an und für sich sehr langsam verlaufen, zu beschleunigen. Dann bleibt aber immer noch die Frage offen, wie diese beschleunigende Wirkung zustande komme, und diese Frage kann in gleicher Weise wie oben angedeutet wurde, in Anlehnung an Liebig in, wie man wohl sagen kann, physikalischer oder in der andren mehr chemischen Art beantwortet werden. Es scheint mir wahrscheinlich zu sein, daß nicht alle Vorgänge, welche man als enzymatische auffaßt, auf gleiche Weise verlaufen, daß für einen Teil die chemische Erklärungsweise besser paßt, für einen

andren Teil aber die physikalische zutrifft. Die folgenden Betrachtungen beziehen sich nur auf die Vorgänge der letzteren Art.

Liebigs Anschauungen wurden später weiter ausgeführt von Nägeli. Beide Forscher nahmen keine Rücksicht darauf, daß bei vielen der von ihnen behandelten Vorgänge Lebensvorgänge von Bakterien eine Rolle spielen. Wenn auch schon Helmholtz in einer seiner Jugendarbeiten nachgewiesen hatte, daß Fäulnisvorgänge nur dann eintreten, wenn Keime von außen in die fäulnisfähigen Substanzen hineingelangen, so fand diese wichtige Tatsache doch erst nach den ausführlicheren Untersuchungen Pasteurs allgemeine Anerkennung. Für die Auffassung der enzymatischen Vorgänge macht es aber keinen Unterschied, ob man darauf Rücksicht nimmt, daß die Enzyme von Bakterien oder sonstigen lebenden Zellen abgesondert werden, oder ob man sie einfach als chemische, mit besondren Kräften begabte Körper ohne Rücksicht auf ihren Ursprung betrachtet.

Man kann der etwas unbestimmten Vorstellung von Liebig-Nägeli eine präzisere Form geben, indem man sie folgendermaßen ausspricht: Enzyme sind chemische Stoffe, denen eine gewisse kinetische Energie innewohnt, welche sie auf andere Stoffe übertragen und dadurch deren Zerfall herbeiführen können. Freilich ist auch diese Fassung immer noch eine recht vage, aber gerade dadurch gibt sie die Möglichkeit, für die einzelnen Fälle noch Unterannahmen zu machen und so zu erklären, warum jedes Enzym nur auf einen bestimmten Stoff oder auf eine Gruppe von Stoffen einzuwirken und in bestimmter Weise zu zerlegen vermag.

Diese Zerlegungen können sämtlich aufgefaßt werden als hydrolytische Prozesse. Mehr oder weniger hochkomplizierte Stoffe werden dabei in einfachere Gruppen gespalten unter Aufnahme von H_2O. Dazu bedarf es der Zufuhr von Energie, erstens um das Lösungswasser in HO- und O-Ionen zu spalten, dann um die Bindung der Atomgruppen durch ein zwischengelagertes -O-atom zu zerreißen. Bei der darauf folgenden Anlagerung der HO- und -O-Jonen wird dann wieder Wärme frei, so daß der ganze Vorgang mit sehr geringer negativer oder positiver Wärmetönung verlaufen kann.

Es schien mir nun notwendig zu untersuchen, ob die Hypothese in der von mir soeben formulierten Fassung durch irgend-

welche Tatsachen gestützt werden könne. Ist dies der Fall, so verlohnt es sich, ihr weiter nachzugehen und sie zur Grundlage weiterer Studien zu machen. Im andren Falle wäre es geratener zu versuchen, durch andre Annahmen zu einem besseren Verständnis der Vorgänge zu gelangen.

Überlegungen, welche einerseits an die Konstitution der durch Enzyme zerlegbaren Substanzen (diese Substanzen enthalten immer einen oder mehrere asymmetrischen Kohlenstoffe), andrerseits an die von Faraday entdeckten Wirkungen elektromagnetischer Kraftfelder auf die Drehung der Polarisationsebene anknüpfen, veranlaßten mich, die Einwirkung solcher Magnetfelder auf jene Substanzen zu studieren. Es gelang mir auf diese Weise, in jenen Substanzen ganz die gleichen Zerlegungen herbeizuführen, wie sie durch Enzyme bewirkt werden[1]). Damit ist also erwiesen, daß Zufuhr von Energie in passender Form die hydrolytische Zerlegung herbeiführen kann, und damit hat die Liebig-Nägelische Hypothese eine Stütze gefunden, welche ihren weiteren Ausbau als aussichtsvoll erscheinen läßt.

Nach Faradays oben erwähnter Entdeckung wird die Polarisationsebene gedreht, wenn sich ein polarisierter Lichtstrahl in einem magnetischen Kraftfeld fortpflanzt, u. z. nach rechts, wenn die Fortpflanzung vom Nord- zum Südpol erfolgt, nach links, wenn die Fortpflanzungsrichtung die entgegengesetzte ist. Durchsetzt der Lichtstrahl ein Medium, welches schon an sich drehend auf die Polarisationsebene wirkt, wie es bei Stoffen der Fall ist, welche asymmetrische Kohlenstoffe enthalten, so addiert sich die magnetische Drehung algebraisch zu der Eigendrehung der Substanz. Eine chemische Veränderung der Substanz tritt nicht ein, so lange das Kraftfeld konstant ist. Denn ein solches konstantes Kraftfeld vermag keine kinetische Energie auf die in ihm befindlichen Stoffe zu übertragen. Richtet man aber den Versuch so ein, daß das Kraftfeld plötzlichen Schwankungen unterliegt, entweder nur in seiner Intensität oder auch in seiner Richtung, so kann man chemische Substanzen, welche durch Enzyme hydrolytisch zerlegt werden, in ganz der gleichen Art zerlegen, wie es durch die betreffenden

---

[1]) Der Bericht über diese Versuche ist inzwischen in den Sitzungsberichten der Kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. Sitz. v. 9. Jan. 1908 erschienen.

Enzyme geschieht. Für jede Substanz bedarf es einer bestimmten Frequenz der Schwankungen. Man kann also die Wirkungen der Enzyme ersetzen durch die Energie bestimmter elektromagnetischer Schwankungen; somit darf auch die Wirkung der Enzyme als Übertragung einer von ihnen ausgehenden Energieform auf die zu zerlegende Substanz aufgefaßt werden, wie es die Liebig-Nägelische Theorie verlangt. Auch die Unterschiede der verschiedenen Enzyme können dann auf ähnliche Verschiedenheiten zurückgeführt werden, wie sie im Falle der elektromagnetischen Einwirkung in der Frequenz gegeben sind. Damit wäre ein Weg angebahnt, die Art der Wirkung jener Enzyme dem Verständnis näher zu bringen.

Inhalt.

K. b. Hof- und Universitätsbuchdruckerei von Junge & Sohn in Erlangen

